

Ylidylphosphorsulfide, -selenide, -disulfide, -sulfidselenide und -diselenide

Georg Jochem, Konstantin Karaghiosoff, Stefan Plank, Stefan Dick und Alfred Schmidpeter*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-80333 München, Germany

Received June 26, 1995

Key Words: Ylide-substituted phosphorus / Phosphorus sulfides / Phosphorus selenides / Thioxophosphanes / Selenoxophosphanes / Dithioxophosphoranes / Diselenoxophosphoranes / Alkylation reactions / Selenadiphosphirane / 2,5,7-Triseleno-1,3,4,6-tetraphosphorbornane

Ylidylphosphorus Sulfides, Selenides, Disulfides, Sulfide Selenides, and Diselenides

We report on the first stable monomeric phosphorus monochalcogenides **2**, **8** and the first stable dichalcogenides **4**, **10** without bulky or intramolecularly coordinating substituents. They are stabilized by a high contribution of the zwitterionic resonance formula, which follows both from the NMR spectra and from an X-ray structure determination. Their preparation starts from triphenylphosphoniumylidyl-dichlorophosphanes **1**. For the monochalcogenides they are treated with sodium sulfide or selenide or better with bis(trimethylsilyl) sulfide or selenide. In case of the *C*-phenyl and *C*-meta-tolyl represen-

tatives and also of the *C*-trimethylsilyl compound a number of secondary, partly novel products are obtained. – The dichalcogenides result from the reaction with sodium disulfide and diselenide, respectively, or from the oxidation of the monochalcogenides. – Alkylation of the monochalcogenides results in ylidylalkylchalcogenophosphonium salts **13**, **15**. In solution they are in equilibrium with more or less of the covalent form **14**, **16**, depending on the anion and on the solvent. Alkylation is often accompanied by secondary reactions. A diselenide loses selenium on alkylation.

Alkyl- und Arylphosphormonosulfide und -disulfide $R'PS$ und $R'PS_2$ sind in der Regel nur als Oligomere bekannt. Im Fall der Monosulfide kennt man verschiedene strukturelle Alternativen der Zusammensetzung $(R'PS)_{3,4}$ ^[1–5]. Die Disulfide bilden Dimere $(R'PS_2)_2$, die meist als Perthiophosphonsäureanhydride angesprochen werden und 1,3,2,4-Dithiadiphosphetandisulfid-Struktur besitzen. Sie sind vor allem als Sulfidierungsreagenzien bekannt geworden^[6–8]. Ihre Reaktionen werden oft unbesehen über das Monomere $R'PS_2$ formuliert, in Einzelfällen ist dessen Reaktionsbeteiligung durch kinetische Daten aber auch tatsächlich belegt^[6,9,10]. Auch von Austauschreaktionen zwischen verschiedenen Disulfid-Dimeren und von ihrer *cis/trans*-Isomerisierung wird angenommen, daß sie über das Monomere laufen^[11–13]. Im zweiten Fall führt die beobachtete negative Aktivierungsentropie allerdings auch dazu, auf ein Tetrameres im Übergang zu schließen^[14]. Durch Vakuumpyrolyse lassen sich die Methyl- und Ethylverbindungen in die Monomeren überführen^[15,16]. Disulfide mit besonders sperrigen^[9,10,17–19] oder über *ortho*-Seitenketten intramolekular koordinierende^[20–22] Arylsubstituenten sind als Monomere stabil. Für (2,4-Di-*tert*-butyl-6-methylphenyl)phosphordisulfid gelang kürzlich die direkte Beobachtung des Monomer/Dimer-Gleichgewichts in Lösung sowie die Isolierung des Monomeren und der beiden Dimeren mit *cis*- bzw. *trans*-ständigen Substituenten^[19]. Monomere Monosulfide sind dagegen auch mit sperrigen Substituenten nicht zugänglich^[1,23–25], sie konnten bislang nur durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden^[25–30]. [2,4-Di-*tert*-butyl-6-(dimethylamino)phenyl]-, {2,4-Di-*tert*-

butyl-6-[(dimethylamino)methyl]phenyl}-, {2,4-Di-*tert*-butyl-6-[1-(dimethylamino)-1-methylethyl]phenyl}- und {2,4-Di-*tert*-butyl-6-[2-(dimethylamino)-1,1-dimethylethyl]phenyl}thioxophosphan ließen sich immerhin beobachten, wenn auch nicht isolieren^[22]; angesichts der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen der Aminogruppe und dem Phosphoratom stellen sie aber eigentlich keine freien Thioxophosphane, sondern eher intramolekulare Addukte davon dar^[22,31]. Kürzlich konnten wir nun zeigen, daß mit Phosphoniumylid-Substituenten R' sowohl Phosphordisulfide wie auch Phosphormonosulfide monomer beständig und isolierbar sind und daß ihre PS - bzw. PS_2 -Einheiten auch im Kristall ohne stützende Kontakte vorliegen^[32,33].

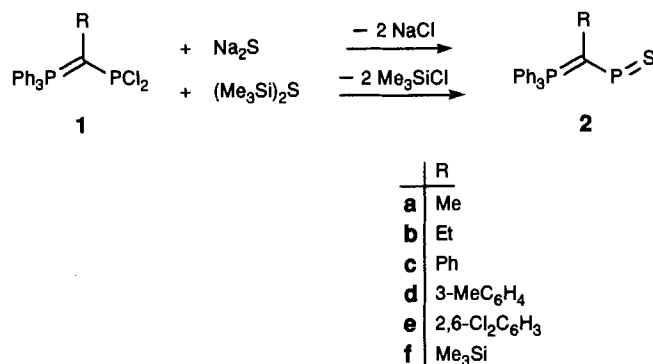
Organophosphormono- und -diselenide sind weniger gut untersucht als die entsprechenden Sulfide, sind diesen aber offenbar sehr ähnlich. Auch hier sind strukturell verschiedene formale Tri- und Tetramere der Monoselenide $(R'PSe)_{3,4}$ bekannt^[35]. Monomere Phosphormonoselenide $R'PSe$ sind unbekannt, abgesehen von [2,4-Di-*tert*-butyl-6-(dimethylamino)phenyl]selenoxophosphan^[20], für das wieder die gleiche Einschränkung gilt wie für das entsprechende Thioxophosphan (s. o.). In dieser Mitteilung berichten wir über die ersten isolierten und strukturell untersuchten monomeren Selenoxophosphane $R'PSe$, wiederum mit Ylidsubstituenten R' .

Die Diselenide bilden Dimere $(R'PSe_2)_2$ ^[34,35] gleicher Struktur wie die Disulfide. Mit besonders sperrigen oder über *ortho*-Seitenketten koordinierenden Arylsubstituenten sind auch Monomere $R'PSe_2$ möglich^[20,36]. Ebenso bleiben Ylidylselenoxophosphorane monomer^[33].

Gemischte Organophosphorsulfidselenide wurden unseres Wissens bislang weder als Dimere $(R'PSSe)_2$ noch als Monomere $R'PSSe$ beschrieben. Einzige Ausnahme ist das als Vorstufe für das vorstehend erwähnte monomere Thioxophosphan dienende Sulfidselenid mit koordinierendem *ortho*-Aminophenyl-Substituenten^[31].

Darstellung der Triphenylphosphoniumylidylphosphormonosulfide und -selenide

Zur Darstellung der Monosulfide (Thioxophosphate) **2** werden die Ylidylchlorphosphane **1**^[37] mit Natriumsulfid^[32] oder mit Bis(trimethylsilyl)sulfid in Tetrahydrofuran umgesetzt.



Während die Umsetzungen der C-Alkyldichlorphosphane **1a, b** des C-(Trimethylsilyl)dichlorphosphans **1f** und auch des C-(2,6-Dichlorphenyl)dichlorphosphans **1e** glatt im gewünschten Sinn verlaufen, führen die Umsetzungen des C-Phenyl- und C-Tolyldichlorphosphans **1c, d** zu komplexen Produktgemischen, in denen ³¹P-NMR-spektroskopisch zwar u. a. auch die angestrebten Thioxophosphate **2c, d** beobachtet werden können, jedoch nur für kurze Zeit^[32]. Anhand der zum Teil charakteristischen Spinsysteme und mit Hilfe der Spektren unabhängig dargestellt

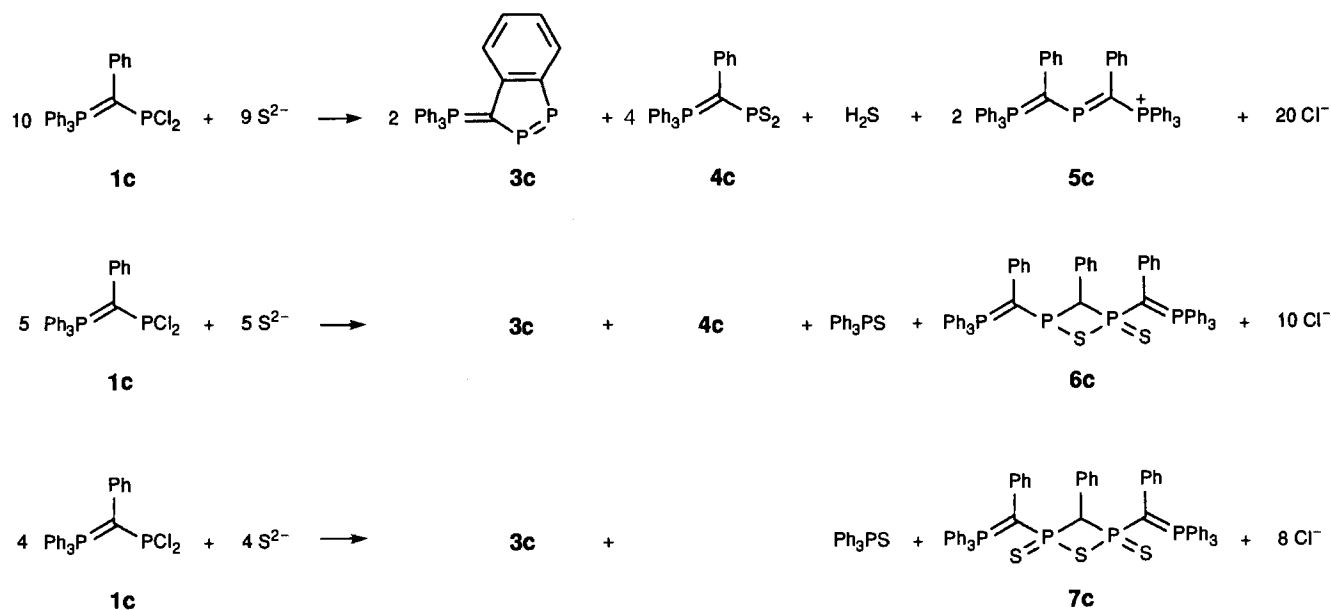
ter Vergleichsverbindungen können aus den ³¹P-NMR-Spektren die Endprodukte der Ausweichs- und Zerfallsreaktionen identifiziert werden, nämlich die 3-Phosphonio-1,2-diphosphaindene **3c, d** (ABC-Spinsysteme)^[38], die Ylidylphosphordisulfide **4c, d** (AB-Spinsysteme)^[32], die Bis(ylidyl)phosphonium-Ionen **5c, d** (AB₂-Spinsysteme)^[39], die Bis(ylidyl)-1,2,4-thiadiphosphetan-monosulfide **6c, d** (ABCD-Spinsysteme)^[40] und -disulfide **7c, d** (AA'BB'-Spinsysteme)^[40] sowie Triphenylphosphan und Triphenylphosphansulfid. Die drei Gleichungen in Schema 1 beschreiben für das Beispiel der Phenylverbindungen, wie sie entstehen.

Die Reaktionen sind als Disproportionierung des dreiwertigen Phosphors des Ylidylchlorphosphans zu verstehen, die durch das Sulfid-Ion ausgelöst wird. Als reduzierte Stufe entsteht dabei das Diphosphaindenid **3**. Seine Bildung setzt einen in *ortho*-Stellung substituierbaren C-Arylrest voraus, was den Stabilitätsunterschied von **2a, b, e, f** einerseits und **2c, d** andererseits erklärt. Als oxidierte Stufe entsteht u. a. das Disulfid **4**. Die bei der Bildung von **3** freiwerdenden Ylidreste gehen in die Bis(ylidyl)phosphonium-Ionen **5** und Bis(ylidyl)-1,2,4-thiadiphosphetane **6, 7** ein. Daß letztere auf diesem Weg entstehen können, ließ sich durch die gezielte Umsetzung von **2b** mit weiterem Ylid zeigen; sie führt tatsächlich zu **6b**^[40].

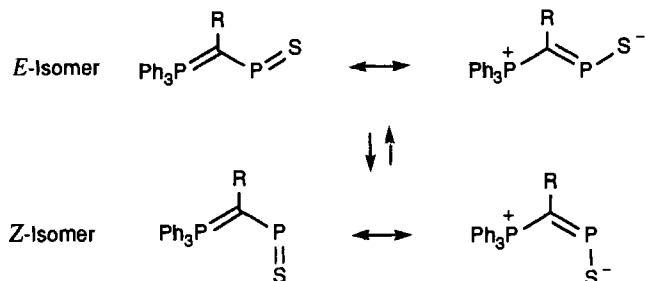
Die Verbindungen **2a, b, e, f** sind kristallin isolierbar, orangefarben und im festen Zustand wie in Lösung beständig. Ihre ³¹P-NMR-Spektren (Tab. 2) zeigen meist zwei AB-Spinsysteme, die aufgrund der sehr unterschiedlichen Kopplungskonstanten J_{AB} dem *E*- und *Z*-Isomer zugeordnet werden können. Daß für die beiden Formen getrennte Signale beobachtet werden, setzt eine stark gehinderte Rotation um die C–P(III)-Bindung voraus und belegt den hohen Anteil der polaren Grenzformel.

Stets überwiegt das *E*-Isomer. Der Anteil des *Z*-Isomers hängt vom Substituenten ab und ist im Falle R = Me (**2a**) nicht mehr, im Falle R = Et (**2b**) mit etwa 2% gerade noch

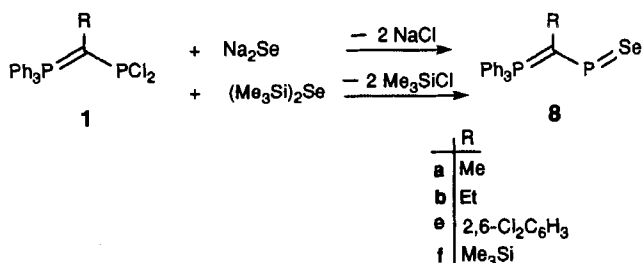
Schema 1



erkennbar; im Falle $R = 2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ oder Me_3Si (**2e**, **f**) beobachtet man einen Anteil von 15–30%. Die ^{31}P -NMR-Signale von **2c**, **d** sind breit und weisen damit auf eine verhältnismäßig rasche *cis/trans*-Isomerisierung hin.

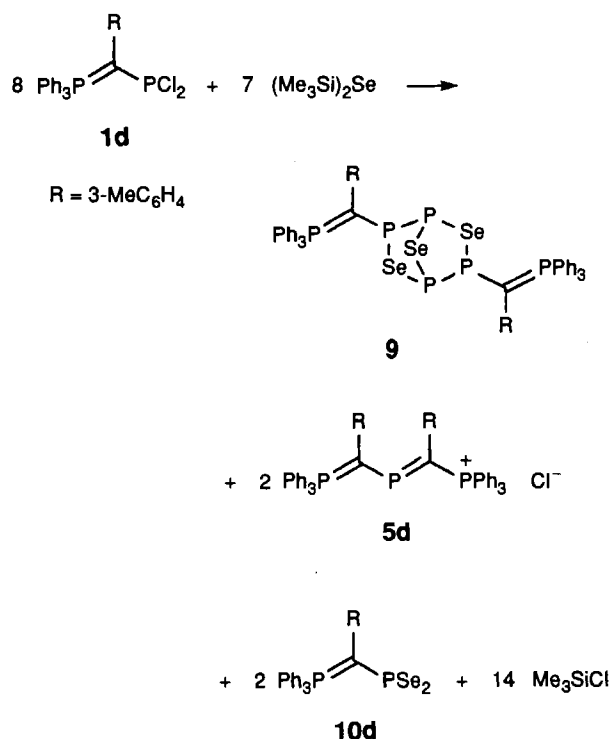


In gleicher Weise wie die Monosulfide **2** können durch Umsetzen von **1** mit Natriumselenid oder Bis(trimethylsilyl)selenid die Ylidyldiphosphormonoselenide (Selenoxophosphane) **8** gewonnen werden. Der zweite Weg ist vorzuziehen, weil sich die Verbindungen **8** in Tetrahydrofuran schlecht lösen und deshalb die Abtrennung des auf dem ersten Weg anfallenden Natriumchlorids Schwierigkeiten macht; für **8e** ist überhaupt nur dieser zweite Weg präparativ brauchbar.



Wie bei den Sulfiden ist die Darstellung beschränkt auf die Beispiele mit *C*-Alkylsubstituenten oder mit *C*-Phenylsubstituenten, deren *ortho*-Positionen blockiert sind. Aus der Umsetzung von **1d** ($R = 3\text{-MeC}_6\text{H}_4$) konnte dagegen kein Monoselenid **8d** gewonnen oder auch nur beobachtet werden. Die Art der Ausweichprodukte hängt dabei von der Versuchsführung ab: Wird Na_2Se suspendiert oder $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$ gelöst in Tetrahydrofuran vorgelegt, so laufen Reaktionen ab, die denen in Schema 1 entsprechen, und als Produkte werden anhand ihrer ^{31}P -NMR-Signale Diphosphaindenide **3** und Bis(ylidyldiphosphonium)-Ionen **5** sowie Triphenylphosphanselenid beobachtet. Gibt man umgekehrt $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$ zu einer benzolischen Lösung von **1d**, so läuft eine Reaktion unter Bildung eines 3,6-Bis(ylidyldi)2,5,7-triseleno-1,3,4,6-tetraphosphanorbornans **9** ab, für die sich die angegebene Gleichung formulieren läßt.

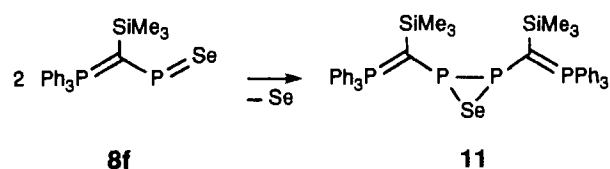
Die Identität des Bicyclus **9** wird durch die ^{31}P - und ^{77}Se -NMR-Spektren belegt (Tab. 1). Ersteres zeigt für das Isotopomere ohne ^{77}Se drei intensitätsgleiche Signale mit dem Aufspaltungsmuster eines $[\text{ABC}]_2$ -Spinsystems^[41]. Das ^{77}Se -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale im Intensitätsverhältnis 2:1 für Se-2,5 und Se-7. Unter Vernachlässigung von Isotopie-Effekten stellen sie den X-Teil eines $[\text{ABC}]_2\text{X}$ - bzw. den Y-Teil eines $[\text{ABC}]_2\text{Y}$ -Spinsystems dar. Während das



weniger intensive (Y-)Signal aufgrund der symmetrischen Lage von Se-7 zu den ^{31}P -Kernen eine Aufspaltung nach erster Ordnung zum Tripeltriplet zeigt, spaltet das intensivere (X-)Signal zu einem komplexen Multiplet auf. Die Komplexität geht darauf zurück, daß die beiden jeweils isochronen ^{31}P -Kerne in 1,4- bzw. 3,6-Stellung zu einem ^{77}Se -Kern in 2,5-Position nicht symmetrisch stehen und anisotop sind.

Wie die entsprechend substituierten Sulfide sind auch die Monoselenide **8a**, **b**, **e** kristallin isolierbar und beständig. Die Kristalle sind dunkelrot bis violett, die Lösung von **8b** in Dichlormethan ist rot, in Tetrahydrofuran grün, die Lösungen von **8e** in beiden Lösungsmitteln sind grün. Auch sie bilden *E/Z*-Isomere. Für die Alkylverbindungen **8a**, **b** wird davon allerdings nur das *E*-Isomere beobachtet, für die auf anderem Weg (siehe Abschnitt Entschwefelungsreaktionen) dargestellte Phenyl- und *meta*-Tolylverbindung **8c**, **d** und für **8e** liegt der Anteil des *Z*-Isomeren bei 5 bis 30%. Für die beiden Phosphor-Atome von *E,Z*-**8f** wird bei Raumtemperatur jeweils ein breites Signal beobachtet.

Die *C*-Trimethylsilylverbindung **8f** entsteht in entsprechender Weise bei der Umsetzung von **1f** mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$. Sie ist aber in der Reaktionslösung nicht beständig. Aus den dunkelgrünen Lösungen kristallisiert langsam eine gelbe Verbindung, die durch NMR-Spektren und Elementaranalyse als das Bis(ylidyldi)selenadiphosphiran **11** identifiziert wurde.



Tab. 1. NMR-Daten von **9** in C₆D₆, wie sie sich aus der iterativen Anpassung^[42] an die experimentellen Spektren ergeben^[a,b]; Spinsysteme der Isotopomeren: [ABC]₂, [ABC]₂X und [ABC]₂Y^[c]

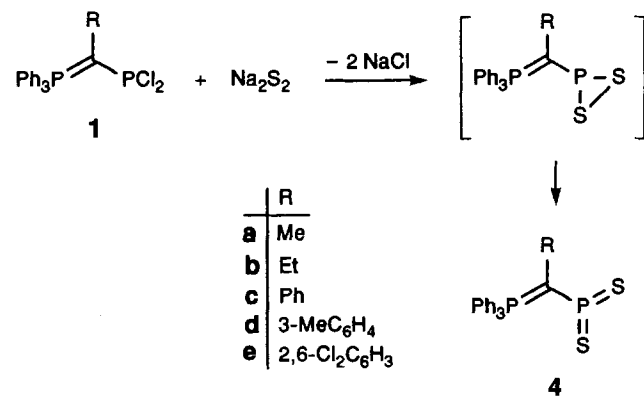
$\delta^{31}\text{P}_\text{A}$ (P-1,4; Brückenkopf)	65.8	$J_{\text{AB}} = {}^1J$ (P-1,P-6)	-343.5 Hz
$\delta^{31}\text{P}_\text{B}$ (P-3,6; Ring)	122.2	$J_{\text{AB}'} = {}^2J$ (P-1,P-3)	+15.4 Hz
$\delta^{31}\text{P}_\text{C}$ (PPh ₃)	28.0	$J_{\text{AA}'} = {}^2J$ (P-1,P-4)	+55.6 Hz
		$J_{\text{BC}} = {}^2J$ (P-3,PPh ₃)	+158.3 Hz
		$J_{\text{AC}} = {}^3J$ (P-1,PPh ₃)	+10.1 Hz
		$J_{\text{BB}'} = {}^3J$ (P-3,P-6)	-16.6 Hz
		$J_{\text{BC}'} = {}^5J$ (P-3,PPh ₃)	-1.7 Hz
$\delta^{77}\text{Se}_\text{X}$ (Se-2,5)	390.4	$J_{\text{AX}} = {}^1J$ (Se-2,P-1)	-303.2 Hz
$\delta^{77}\text{Se}_\text{Y}$ (Se-7)	673.1	$J_{\text{BX}} = {}^1J$ (Se-2,P-3)	-230.9 Hz
		$J_{\text{AY}} = {}^1J$ (Se-7,P-1)	-284.1 Hz
		$J_{\text{AX}'} = {}^2J$ (Se-2,P-4)	-29.5 Hz
		$J_{\text{BX}'} = {}^2J$ (Se-2,P-6)	+49.8 Hz
		$J_{\text{BY}} = {}^2J$ (Se-7,P-3)	22.8 Hz

[a] Die nicht angeführten Kopplungskonstanten sind kleiner als 0.1 Hz. – [b] Für ${}^1J(\text{P,P})$ und ${}^1J(\text{Se,P})$ werden negative Werte angenommen^[43]; die angeführten Vorzeichen der übrigen Kopplungskonstanten ergeben sich unter dieser Annahme. – [c] Unter Vernachlässigung von ${}^{77}\text{Se}$ -Isotopie-Effekten auf die $\delta^{31}\text{P}$ -Werte.

Das ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt die Signale eines [AB]₂-Spinsystems bei $\delta = 27.0$ (PPh₃) und -3.7 (PSe). Da die Signale jeweils zum Triplet entartet sind, läßt sich daraus nur $N = {}^2J_{\text{PP}} + {}^3J_{\text{PP}} = 117.1$ Hz entnehmen. Das ${}^{77}\text{Se}$ -NMR-Signal ist ein Triplet bei $\delta = 152.2$, ${}^1J_{\text{SeP}} = 90.0$ Hz. Dieser Wert ist für eine Se,P-Kopplung über nur eine Bindung ungewöhnlich klein. Er ist jedoch charakteristisch für den Dreiring; so wurden für anders substituierte Selenadiphosphirane $\text{R}_2\text{P}_2\text{Se}$ ${}^1J_{\text{SeP}} = 131.8$ Hz ($\text{R} = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) und 135.2 Hz ($\text{R} = t\text{Bu}$) gefunden^[36].

Darstellung der Triphenylphosphoniumylid)-phosphordisulfide und -diselenide

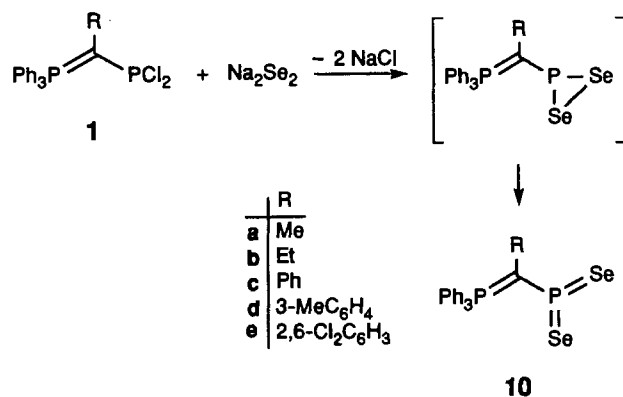
Zur Darstellung der Disulfide (Dithioxophosphorane) **4** werden die Dichlorphosphane **1** mit Natriumdisulfid in Te-



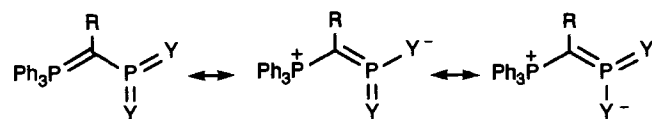
trahydrofuran umgesetzt. Die Reaktion läuft vermutlich über ein Disulfid mit Dithiaphosphiran-Struktur und die Öffnung seines Dreirings an der SS-Bindung^[44].

Im Gegensatz zu den Monosulfiden können von den Disulfiden auch die C-Phenyl- und die C-meta-Tolylverbindung **4c, d** dargestellt werden. Da der Phosphor hier vollständig oxidiert wird, bleiben die dort beobachteten Nebenreaktionen, die sich auf seine Disproportionierung gründen, aus.

In gleicher Weise werden die Ylidylphosphordiselenide (Diselenoxophosphorane) **10** durch Umsetzen von **1** mit Natriumdiselenid gewonnen.



Die Ylidylphosphordisulfide **4** und -diselenide **10** sind kristallin isolierbare und auch in Lösung beständige Verbindungen. Sie sind im Kristall und in Lösung gelb bzw. orange. Wie bei den Monochalcogeniden wird ihr Verhalten und ihre Struktur durch den Anteil der polaren Grenzformeln bestimmt.



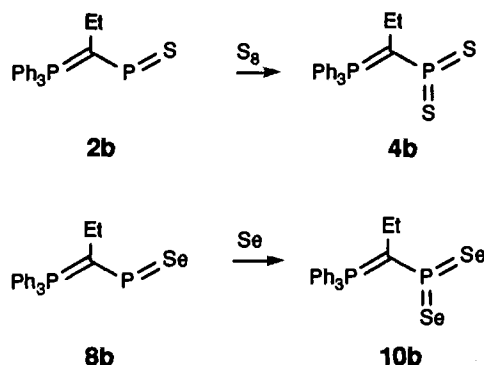
Dieser führt zur Inäquivalenz der beiden Chalcogen-Atome, die sich im Fall der Verbindungen **10** daraus ergibt, daß das ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Signal der PSe₂-Gruppe von **10a, b** (Tab. 3) von zwei ${}^{77}\text{Se}$ -Satellitenpaaren begleitet wird und daß dementsprechend das ${}^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum je ein Dublett für das Isotopomer mit einem ${}^{77}\text{Se}$ -Kern *cis* bzw. *trans* zu Ph₃P zeigt. Letzteres findet man auch für **10c, d**. Beide ${}^{77}\text{Se}$ -Signale sind von Satelliten begleitet, die von der Se,Se-Kopplung im Isotopomer mit zwei ${}^{77}\text{Se}$ -Kernen herrührt (Tab. 3).

Verbindungen des trigonal-planaren fünfwertigen Phosphors im allgemeinen und Dithioxophosphorane $\text{R}'\text{PS}_2$ im besonderen sind normalerweise starke Lewis-Säuren. Das Beispiel mit $\text{R}' = \text{Cl}$ ist überhaupt nur als Pyridin-Addukt bekannt^[8] und für $\text{R}' = \text{Ph}$ läßt sich aus dem Dimeren mit Pyridin ein Addukt des Monomeren erhalten^[45]. Im Vergleich dazu sollte durch die Ylidreste in **4** die Lewis-Acidität stark herabgesetzt sein. Darauf weist schon das Vorliegen als Monomeres hin. Tatsächlich findet sich auch kein Anzeichen für die Bildung eines Pyridin-Addukts; die ${}^{31}\text{P}$ -

chemische Verschiebung von **4c** ändert sich bei Pyridinzugabe nicht.

Oxidations- und Reduktionsreaktionen, Triphenylphosphoniumylidyl-phosphorsulfidselenide und Austauschgleichgewichte

Mit Schwefel reagiert das Monosulfid **2b** in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur glatt zum Disulfid **4b**.

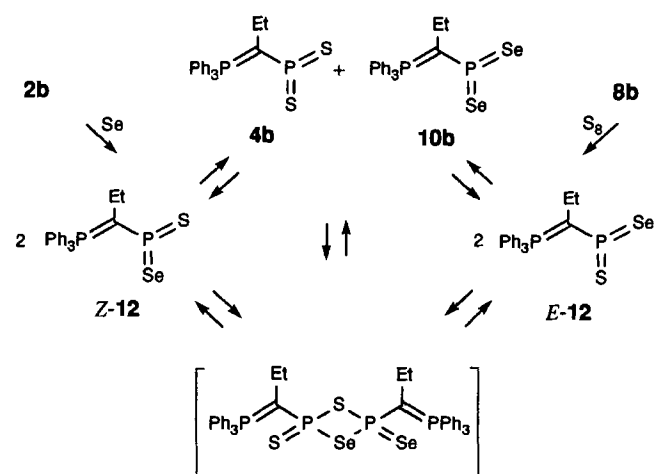


Ebenso läßt sich das Monoselenid **8b** durch Umsetzen mit grauem Selen bei Raumtemperatur in das Diselenid **10b** überführen.

Die Umsetzung des Monosulfids **2b** mit überschüssigem Selen führt nicht zu einem einheitlichen Sulfidselenid, sondern zu einem Gemisch aller Kombinationsmöglichkeiten (Abb. 1). Es enthält das Disulfid **4b** und das Diselenid **10b** erwartungsgemäß in gleichen molaren Mengen, von den beiden Sulfidseleniden **12** zusammengenommen aber etwas weniger, als es der Statistik entspricht. Dabei ist das *E*-Isomer begünstigt gegenüber dem *Z*-Isomer.

Zu einem Gemisch gleicher Art führt auch die Umsetzung des Monoselenids **8b** mit überschüssigem Schwefel. Ein erhöhter Anteil der Sulfide weist aber darauf hin, daß bereits unter milden Bedingungen (Raumtemperatur, 20 d) der Schwefel das Selen im Dichalcogenid in erheblichen Umfang verdrängen kann.

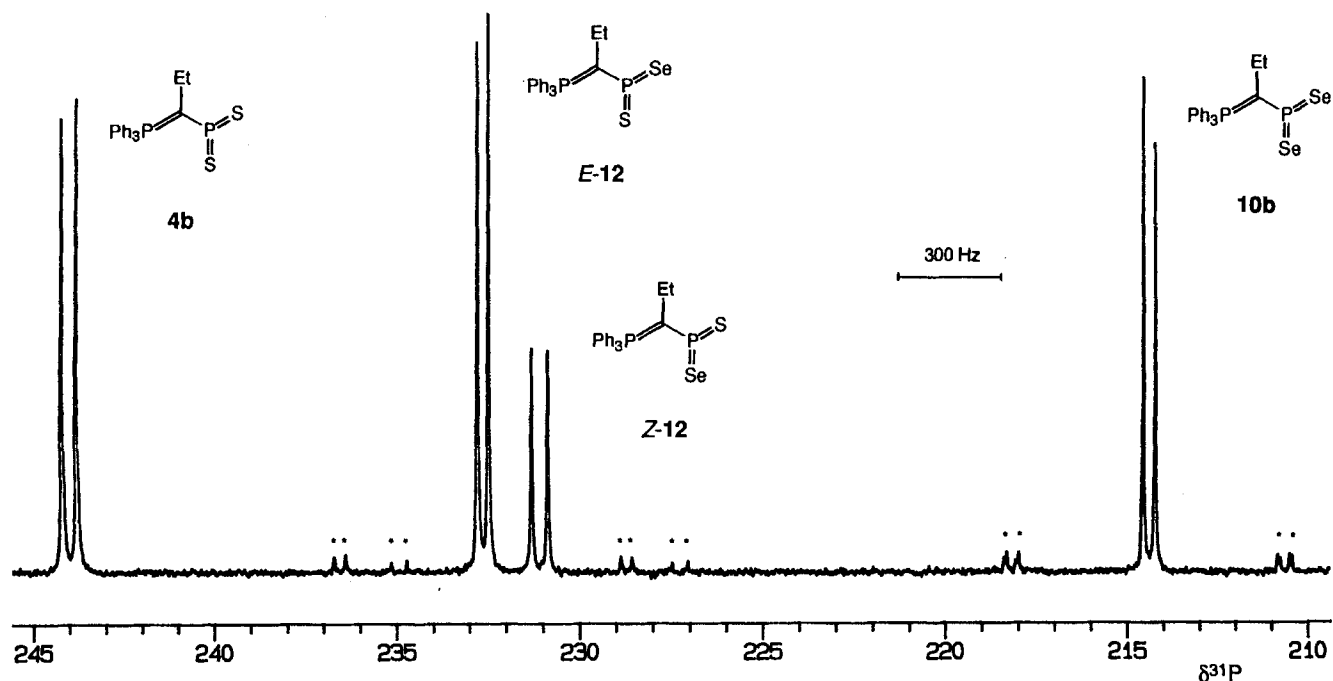
Schema 2



Wir nehmen an, daß der Chalcogen-Austausch über ein unsymmetrisches Dimer von **12** (s. Schema 2) verläuft. Der Weg entspricht der eingangs erwähnten Austauschreaktion zwischen verschiedenen Disulfid-Dimeren über ein Monomer/Dimer-Gleichgewicht, jedoch mit entgegengesetzter Gleichgewichtslage.

Die vorstehend beschriebenen Schwefelungs- und Selenierungsreaktionen lassen sich umkehren. So kann das Di-

Abb. 1. Tieffeldteil des $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrums des Gemisches von **4b**, *E*-**12**, *Z*-**12** und **10b** (* bezeichnen ^{77}Se -Satelliten), $\nu_0 = 109.379$ MHz



sulfid **4b** mit Triphenylphosphan wieder in das Monosulfid **2b** übergeführt werden. Durch Reduktion des Diselenids **10c** mit Triphenylphosphan in Tetrahydrofuran bei -30°C bzw. durch Reduktion von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{3-MeC}_6\text{H}_4)\text{-PSeCl}_2$ ^[37] mit Magnesium in Tetrahydrofuran konnten die aus **1** nicht darstellbaren *C*-Phenyl- und *C-meta*-Tolylmonoselenide **8c** und **8d** (s. o.) immerhin NMR-spektroskopisch beobachtbar gemacht werden.

NMR-Spektren

Die ^{31}P -NMR-Signale der Ylidyl-substituierten Phosphor-monochalcogenide liegen zwischen $\delta = 485$ und 608 und damit bei erheblich tieferem Feld als die der *ortho*-Aminophenyl- und *ortho*-Aminoalkylphenyl-substituierten (Tab. 2), der einzigen, die zum Vergleich zur Verfügung stehen. Innerhalb des genannten Bereichs sind die Verschiebungen der Selenide immer größer als die der entsprechenden Sulfide (um durchschnittlich $\Delta\delta = 28$) und die der *Z*-Isomeren mit einer Ausnahme (**2f**) größer als die der vorherrschenden *E*-Isomeren. In jeder dieser Reihen steigt die Verschiebung mit den *C*-Substituenten in der Reihenfolge Alkyl < Aryl < Trimethylsilyl an, also in dem Maß, in dem die Substituenten die Carbanionladung stabilisieren. Im Gegensatz dazu zeigt die ^{31}P -Verschiebung der Ylidylphosphordichalcogenide (Tab. 3) keinen Einfluß des *C*-Substituenten.

Tab. 2. ^{31}P - und ^{77}Se -NMR-Daten von Chalcogenoxophosphanen, Kopplungskonstanten J in Hz

	$\sigma^2\text{P}$ $\delta^{31}\text{P}$	PPh_3 $\delta^{31}\text{P}$	$^2J_{\text{PP}}$	<i>trans</i> PPh_3 $\delta^{77}\text{Se}$	$^1J_{\text{SeP}}$	Lit.
2,6- <i>t</i> Bu ₂ -4-MeC ₆ H ₂ O-PO	238.0					48
2,4- <i>t</i> Bu ₂ -6-Me ₂ NC ₆ H ₂ -PS	382.0					31
2,4- <i>t</i> Bu ₂ -6-Me ₂ NCH ₂ C ₆ H ₂ -PS	282.7					22
2,4- <i>t</i> Bu ₂ -6-Me ₂ NCMe ₂ C ₆ H ₂ -PS	281.4					22
2,4- <i>t</i> Bu ₂ -6-Me ₂ NCH ₂ CMe ₂ C ₆ H ₂ -PS	209.7					22
2a Ph ₃ PCMe-PS (<i>E</i>)	485.0	28.9	116.0			
2b Ph ₃ PCEt-PS (<i>E</i>)	488.2	27.9	116.0			
(<i>Z</i>)	500.2	11.5	20.2			
2c Ph ₃ PCPh-PS (<i>E</i>)	495.9	25.0	107.8			
(<i>Z</i>)	508	[a]	[a]			
2d Ph ₃ PC(3-MeC ₆ H ₄)-PS (<i>E</i>)	493.8	25.3	107.8			
(<i>Z</i>)	506.6	9.8	<20 ^[a]			
2e Ph ₃ PC(2,6-Cl ₂ C ₆ H ₃)-PS (<i>E</i>)	500.4	19.4	119.3			
(<i>Z</i>)	521.2	6.2	<10 ^[a]			
2f Ph ₃ PCSiMe ₃ -PS (<i>E</i>)	575.6	28.0	121.0			
(<i>Z</i>)	565.1	10.4	<10 ^[a]			
2,4- <i>t</i> Bu ₂ -6-Me ₂ NC ₆ H ₂ -PSe	399.1			521.3	708.0	20
8a Ph ₃ PCMe-PSe (<i>E</i>)	509.8	30.0	117.5			
8b Ph ₃ PCEt-PSe (<i>E</i>)	510.7	28.5	117.5	672.0	813.0	
8c Ph ₃ PCPh-PSe (<i>E</i>)	524.6	25.7	122.9			
(<i>Z</i>)	535.7	11.1	<20 ^[a]			
8d Ph ₃ PC(3-MeC ₆ H ₄)-PSe (<i>E</i>)	522.4	[b]	117.5			
(<i>Z</i>)	533.7	[b]	<20 ^[a]			
8e Ph ₃ PC(2,6-Cl ₂ C ₆ H ₃)-PSe (<i>E</i>)	520.6	21.1	100.7			
(<i>Z</i>)	552.5	18.8	<10 ^[a]			
8f Ph ₃ PCSiMe ₃ -PSe (<i>E,Z</i>)	608.2	29.5	[c]			

[a] Signale breit und z. T. nicht auswertbar. – [b] Wegen Überlagerungen im Spektrum nicht ermittelbar. – [c] Gemitteltes, breites Signal, Halbhöhenbreite des PSe-Signals ca. 400 Hz.

Außer durch die Tieffeldverschiebung des Signals des Chalcogen-tragenden Phosphors unterscheidet sich das *Z*-Isomer vom *E*-Isomer durch eine Hochfeldverschiebung des Signals der Phosphoniogruppe (um durchschnittlich $\Delta\delta = -15$) und vor allem durch eine sehr viel kleinere Kopplungskonstante $^2J_{\text{PP}}$. Das entspricht der allgemeinen Erfahrung, daß die geminale Kopplung von P(III) am größten ist, wenn sein freies Elektronenpaar auf den Kopplungspartner ausgerichtet ist^[46,47]. Das ist auch für den speziellen Fall der geminalen Kopplung zwischen zweifach-kordiniertem Phosphor und einer Phosphoniogruppe gut belegt^[37,47].

Tab. 3. ^{31}P - und ^{77}Se -NMR-Daten von Dichalcogenoxophosphoranen, Kopplungskonstanten J in Hz

	$\sigma^3\text{P}$ $\delta^{31}\text{P}$	PPh_3 $\delta^{31}\text{P}$	$^2J_{\text{PP}}$	$\delta^{77}\text{Se}$	$^1J_{\text{SeP}}$	Lit.
2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ -PS ₂	279.1					19
2,4,6- <i>i</i> Pr ₃ C ₆ H ₂ -PS ₂	284.6					19
2,4,6- <i>t</i> Bu ₃ C ₆ H ₂ -PS ₂	295.3					17,23
2,4- <i>t</i> Bu ₂ -6-MeC ₆ H ₂ -PS ₂	285.2					18,19
2,4- <i>t</i> Bu ₂ -6-MeOC ₆ H ₂ -PS ₂	277.6					9
2,4- <i>t</i> Bu ₂ -6-Me ₂ NC ₆ H ₂ -PS ₂	170.6					20
2,4- <i>t</i> Bu ₂ -6-Me ₂ NCH ₂ C ₆ H ₂ -PS ₂	149.6					22
2,4- <i>t</i> Bu ₂ -6-Me ₂ NCMe ₂ C ₆ H ₂ -PS ₂	150.5					22
2,4- <i>t</i> Bu ₂ -6-Me ₂ NCH ₂ CMe ₂ C ₆ H ₂ -PS ₂	135.7					22
4- <i>t</i> Bu-2,6(Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₂ -PS ₂	145.3					21
4a Ph ₃ PCMe-PS ₂	243.4	23.1	42.0			
4b Ph ₃ PCEt-PS ₂	244.2	23.4	44.3			
4c Ph ₃ PCPh-PS ₂	242.8	20.7	51.2			
4d Ph ₃ PC(3-MeC ₆ H ₄)-PS ₂	242.8	21.0	53.9			
4e Ph ₃ PC(2,6-Cl ₂ C ₆ H ₃)-PS ₂	241.7	18.4	46.8			
2,4- <i>t</i> Bu ₂ -6-Me ₂ NC ₆ H ₂ -PSSe	162.1				837.9	31
12 Ph ₃ PCEt-PSSe (<i>E</i>)	232.7	22.2	33.6	376.6	857.6	
(<i>Z</i>)	231.1	23.4	47.3	488.9	838.3	
2,4,6- <i>t</i> Bu ₃ C ₆ H ₂ -PSe ₂	273.0				854.5	36
2,4- <i>t</i> Bu ₂ -6-Me ₂ NC ₆ H ₂ -PSe ₂	149.6				819.6	20
2,4- <i>t</i> Bu ₂ -6-(CH ₂) ₅ NC ₆ H ₂ -PSe ₂	147.7				813.0	20
2,4- <i>t</i> Bu ₂ -6-Me ₂ NCH ₂ C ₆ H ₂ -PSe ₂	123.6				789.8	20
2,4- <i>t</i> Bu ₂ -6-Me ₂ NCH ₂ CMe ₂ C ₆ H ₂ -PSe ₂	108.7				769.0	20
10a Ph ₃ PCMe-PSe ₂	<i>cis</i> -PPh ₃	214.0	22.4	35.1	579.0	817.3
	<i>trans</i>				499.0	840.1
10b Ph ₃ PCEt-PSe ₂ ^[a]	<i>cis</i> -PPh ₃	214.5	22.6	35.9	596.3	819.9
	<i>trans</i>				492.7	837.7
10c Ph ₃ PCPh-PSe ₂	<i>cis</i> -PPh ₃	213.7	19.9	47.3	606.2	811.3 ^[b]
	<i>trans</i>				578.0	841.3 ^[b]
10d Ph ₃ PC(3-MeC ₆ H ₄)-PSe ₂	<i>cis</i> -PPh ₃	213.6	20.5	46.9	605.8	815.6 ^[b]
	<i>trans</i>				575.4	855.8 ^[b]
10e Ph ₃ PC(2,6-Cl ₂ C ₆ H ₃)-PSe ₂	<i>cis</i> -PPh ₃	213.9	17.6	39.7	579.3	819.1 ^[b]
	<i>trans</i>				573.1	838.3 ^[b]

[a] $^2J_{\text{SeSe}} = 133.0$ Hz. – [b] Aus ^{77}Se -NMR-Spektren ermittelt.

Im Vergleich zu den ^{31}P -NMR-Signalen der Phosphor-monochalcogenide liegen die der Dichalcogenide (Tab. 3) bei höherem Feld. Die der Ylid-substituierten Vertreter ordnen sich mit einem Bereich von $\delta = 214$ bis 244 zwischen die Beispiele mit sperrigen Arylresten bei tieferem Feld und die Beispiele mit intramolekular koordinierenden *ortho*-Aminoaryl- und *ortho*-Aminoalkylarylresten bei höherem Feld ein. Anders als bei den Monochalcogeniden führt der Austausch von S gegen Se bei den Dichalcogeniden zu einer Hochfeldverschiebung.

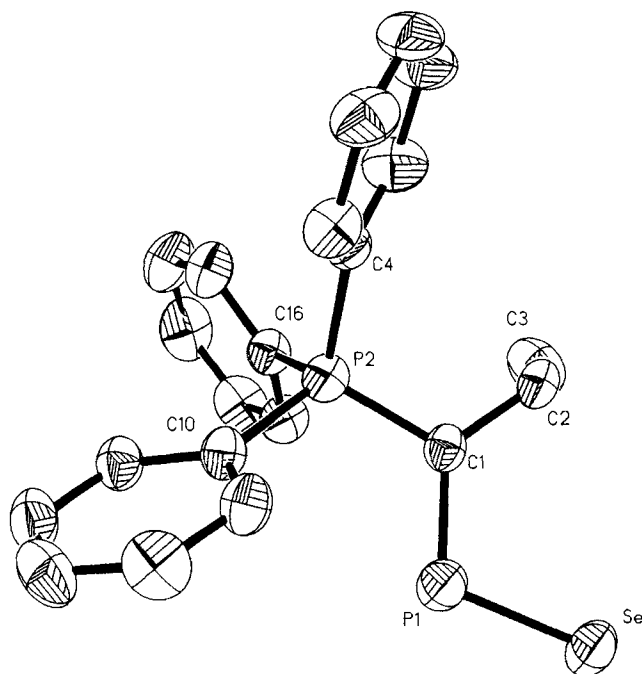
Das Signal des Chalcogen-tragenden Phosphors der Monoselenide und Sulfidselenide ist von einem Satellitenpaar, das der Diselenide von zwei Satellitenpaaren begleitet (Abb. 1). Die ^{77}Se -NMR-Spektren der Diselenide zeigen – wie oben erwähnt – dementsprechend zwei Signale (Abb. 1), nämlich eines bei tieferem Feld und mit kleinerer Se,P-Kopplung für das zur Phosphoniogruppe *cis*-ständige Selen-Atom und eines bei höherem Feld und mit größerer Kopplung für das *trans*-ständige. Für das Isotopomere mit zwei ^{77}Se -Atomen kann auch die geminale Se,Se-Kopplung ermittelt werden (Tab. 3).

Die Zuordnung der beiden ^{77}Se -Signale gründet sich darauf, daß nur eine der beiden Verschiebungen stark davon abhängt, ob es sich um eine C-Alkyl- oder C-Arylverbindung handelt (Tab. 3), was auf den Anisotropieeffekt eines *cis*-ständigen Arylrestes zurückgeführt werden kann.

Molekülstrukturen

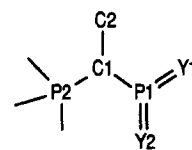
Vom C-Ethylidyl-phosphormonosulfid und -monoselenid **2b** und **8b** sowie vom C-Phenylidyl-phosphordisulfid und -diselenid **4c** und **10c** liegen Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchungen vor. Die Strukturen von **2b**, **4c** und **10c** sind bereits in vorläufigen Mitteilungen enthalten^[32,33], werden im folgenden aber noch einmal zum Vergleich herangezogen (Tab. 4). Die Struktur von **8b** wird hier erstmals vorgestellt (Abb. 2).

Abb. 2. Molekülstruktur von **8b** im Kristall (Schwinge-
llipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit)



In allen Fällen liegen im Kristall diskrete Monomere ohne intermolekulare Kontakte vor. Der Ylid-Kohlenstoff ist in jeder der vier Verbindungen planar umgeben, ebenso der dreifach koordinierte Phosphor in den beiden Dichalcogeniden. Wie die Diederwinkel zeigen, fallen in allen Ver-

Tab. 4. Ausgewählte Atomabstände [pm], Bindungs- und Diederwinkel [°] der Triphenylphosphoniumylidyl-phosphormonochalcogenide **2b**, **8b** und -dichalcogenide **4c**, **10c** im Kristall



	2b	8b	4c	10c
C-Substituent	Et	Et	Ph	Ph
Y bzw. Y ₂	S	Se	S ₂	Se ₂
P1-Y1	198.1(2)	212.9(2)	192.3(1)	208.1(2)
P1-Y2			192.9(1)	207.9(2)
P1-C1	170.4(5)	170.2(6)	168.9(2)	169.6(5)
P2-C1	175.9(4)	176.0(5)	175.8(2)	175.1(5)
C1-C2	150.7(6)	151.9(8)	149.5(4)	150.7(9)
Y1-P1-Y2			124.3(1)	124.5(1)
Y1-P1-C1	109.9(2)	109.7(2)	117.3(1)	117.0(2)
Y2-P1-C1			118.4(1)	118.4(2)
P1-C1-P2	116.2(2)	117.4(3)	121.0(1)	122.9(4)
P1-C1-C2	123.7(3)	126.0(4)	120.4(2)	120.7(4)
P2-C1-C2	120.1(3)	116.4(4)	118.6(4)	116.3(3)
P2-C1-P1-Y1	177.2	175.4	178.8	170.3

bindungen die Ebenen um das Phosphor- und um das Kohlenstoff-Atom fast zusammen. Insofern bilden die Ylidyl-phosphordichalcogenide wie **4c** und **10c** das Gegenstück zu den eingangs erwähnten Arylphosphordisulfiden, in denen die Ebene des Arylrings und die Koordinationsebene des Phosphors etwa senkrecht aufeinander stehen^[17,19].

Abgesehen von der Phosphor-Chalcogen-Bindungslänge stimmen die Strukturen der beiden Monochalcogenide **2b** und **8b** und die der beiden Dichalcogenide **4c** und **9c** jeweils so weitgehend überein, daß sie gemeinsam besprochen werden können.

Nach den NMR-Spektren überwiegen in Lösung die *E*-Isomeren der Monochalcogenide. Ebenso liegen in den beiden untersuchten Kristallen *E*-Isomere vor. Dabei ist der Winkel am ψ -trigonalen Phosphor P1 mit etwa 110° erwartungsgemäß relativ klein. Das wirkt sich offenbar auch auf die Winkelverteilung am benachbarten Kohlenstoff C1 insofern aus, als der Winkel P1–C1–C2 auf der Seite des Chalcogens größer, der Winkel P1–C1–P2 auf der anderen Seite dagegen kleiner ist als 120°. In den Dichalcogeniden sind die Winkel C1–P1–Y erwartungsgemäß größer und nähern sich dem Idealwert. Gleichzeitig sind auch die Winkel am benachbarten C1 weniger unterschiedlich.

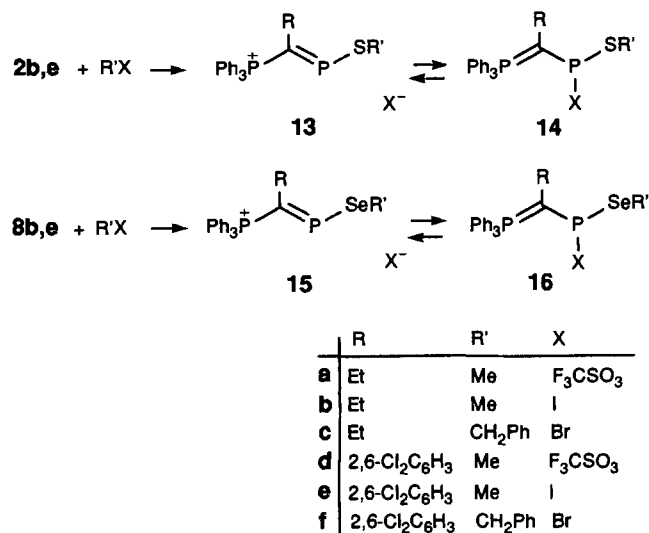
Für den Vergleich der Bindungslänge zwischen Phosphor und einem terminalen Chalcogen stehen nur die Werte von tetraedrischen Phosphor(V)-sulfiden und -seleniden oder von trigonalen Phosphor(V)-sulfiden zur Verfügung. Sie be-

tragen für PS 189 bis 195 pm^[19,49] und für PSe 206^[37] bis 212 pm^[49,50]. In den Dichalcogeniden **4e** und **10c** sind sie nicht davon verschieden. Im Vergleich dazu sind die Bindungen in den Monochalcogeniden **2b** und **8b** um etwa 5 pm länger.

Die Ylid-Bindung P2–C1 ist mit etwa 176 pm in allen Fällen länger als im unsubstituierten Triphenylmethylenphosphoran (169 pm^[51]) und auch noch in α -Acyl-substituierten Yliden (170–175 pm^[52]). Andererseits ist die Bindung P1–C1 mit 170 pm bei den Monochalcogeniden und 169 pm bei den Dichalcogeniden weit kürzer als eine Einfachbindung (184 pm^[49]) und entspricht eher der Doppelbindung in einem Phosphaalken (161–175 pm^[53]). Der Doppelbindungscharakter steht im Einklang mit der aus den NMR-Spektren gefolgerten hohen Barriere für eine Rotation um diese Bindung.

Alkylierung der Triphenylphosphoniumylidyl-phosphormonosulfide und -selenide

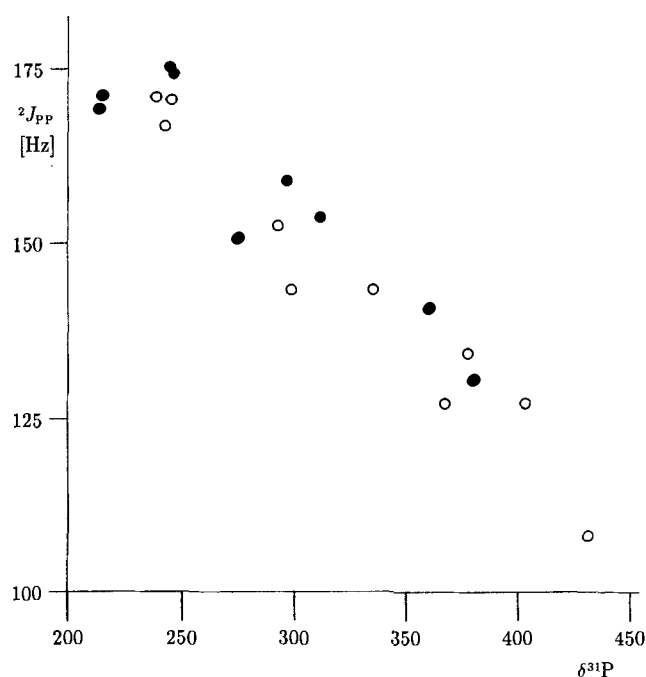
Wie andere C-Acyllylide^[54] sollten auch die Ylidylphosphorchalcogenide ambidente Nucleophile darstellen und mit Elektrophilen am Chalcogen-Atom oder am Ylidkohlenstoff-Atom reagieren. Als dritte Möglichkeit bietet sich bei den Monochalcogeniden **2**, **8** eine Reaktion am Phosphor-Atom; die eben beschriebene Oxidation der Mono- zu den Dichalcogeniden **4**, **10** gibt ein Beispiel dafür. Alkylierungen der Monochalcogenide treten dagegen stets am Chalcogen ein. Untersucht wurde die Umsetzung der C-Ethyl- und C-2,6-Dichlorphenyl-substituierten Monosulfide **2b**, **e** und Monoselenide **8b**, **e** mit Methyltriflat, Methyljodid und Benzylbromid in Dichlormethan und Tetrahydrofuran (Tab. 7, Experimenteller Teil)^[55]. Mit Benzylchlorid tritt keine Reaktion ein. Unmißverständlich wird die Chalcogen-Alkylierung durch die Kopplungskonstanten $^1J_{\text{SeP}}$ (**15a**: 415 Hz, **15c**, **16c**: 282 Hz) belegt, die in dieser Größe für zweifach koordiniertes Selen charakteristisch sind, für terminales Selen (wie in **8b**) aber viel größer sein müßten (vgl. Tab. 2 und 3)^[43].



Die chemische Verschiebung von Phosphor(III) in den Alkylierungsprodukten (Tab. 7) variiert sehr stark und hängt insbesondere vom Anion X[–] und vom Lösungsmittel ab. Die Unterschiede zeigen damit an, daß die Produkte z. T. in der ionischen Form **13**, **15**, z. T. in der kovalenten Form **14**, **16** vorliegen. Dabei entsprechen Verschiebungen um $\delta = 400$ für die Triflate in Dichlormethan (**13a**: $\delta = 377$, $^2J_{\text{PP}} = 130$ Hz; **15a**: $\delta = 401$, $^2J_{\text{PP}} = 126$ Hz; **15d**: $\delta = 428$, $^2J_{\text{PP}} = 107$ Hz) offenbar der ionischen Form^[56], während die Verschiebungen der Bromide in Tetrahydrofuran und Benzol, die sich $\delta = 200$ nähern und die innerhalb der Meßgenauigkeit in den beiden Solventien gleich sind (**14c**: $\delta = 242$, $^2J_{\text{PP}} = 175$ Hz, **14f**: $\delta = 211$, $^2J_{\text{PP}} = 169$ Hz; **16f**: $\delta = 236$, $^2J_{\text{PP}} = 170$ Hz), dem Vorherrschen der kovalenten Form zuzuschreiben sind^[59]. Die dazwischenliegenden Verschiebungen sind Gemischen der beiden, in einem mobilen Austauschgleichgewicht vorliegenden Formen zuzuschreiben. Dieses Gleichgewicht läßt sich bei den Bromiden und Iodiden durch CH₂Cl₂ als Lösungsmittel sowie bei den Bromiden durch Zugabe von AlCl₃ zur ionischen Form hin verschieben. Die Annahme von Dissoziationsgleichgewichten wird dadurch gestützt, daß ebenso wie die chemische Verschiebung auch die geminale PP-Kopplung entsprechende Mittelwerte einnimmt, so daß alle für **13**, **14** und **15**, **16** gemessenen Wertepaare $\delta^{31}\text{P}(\text{III})/^2J_{\text{PP}}$ (Tab. 7) mit guter Näherung einer linearen Beziehung folgen (Abb. 3). Dabei treten die Einflüsse des unterschiedlichen Chalcogens und der unterschiedlichen Substituenten R, R' und X gegenüber dem Einfluß des Dissoziationsgrades zurück.

Aufgrund der Kopplungskonstanten $^2J_{\text{PP}}$ ist für die Kationen **13**, **15** die E-Konfiguration anzunehmen^[32].

Abb. 3. Zusammenhang von $^2J_{\text{PP}}$ und $\delta^{31}\text{P}$ des dreiwertigen Phosphor-Atoms der Alkylierungsprodukte **13** \rightleftharpoons **14** (•) und **15** \rightleftharpoons **16** (○)



Die Alkylierung der C-Ethylverbindungen **2b**, **8b** (nicht aber die der C-2,6-Dichlorphenylverbindungen) mit Methyljodid oder Benzylbromid ist von einer Nebenreaktion begleitet, die sich im ^{31}P -NMR-Spektrum vor allem durch das Auftreten der A_2B -Signale des Bis(ylidyl)phosphenium-Ions **5b**^[39] zu erkennen gibt. Gleichzeitig tauchen die Signale des Disulfids **4b** bzw. Diselenids **10b** auf. Aus der Umsetzung von **8b** in Dichlormethan können außerdem die 2,5,7-Triseleno-1,3,4,6-tetraphosphanorbornane **17a**, **b** aufgrund ihrer charakteristischen ^{31}P -NMR-Spektren und anhand des Spektrums der authentischen Vergleichsverbindung **17c** ($\text{R} = \text{Ph}$)^[60] identifiziert werden (Tab. 5).

Alle diese Produkte gehen offenbar aus dem Ligandenaustausch zwischen den Phosphor(III)-Zentren von **2b** bzw. **8b** und des daraus durch die Alkylierung gebildeten Kations hervor. Die Reaktion wird vermutlich dadurch eingeleitet, daß das Phosphenium-Zentrum des Kations das Chalcogen-Atom von **2b** bzw. **8b** elektrophil angreift. Im Einklang mit dem Mechanismus tritt die Nebenreaktion zurück, wenn die Alkylierung von **2b** bzw. **8b** rasch abläuft, wie z. B. mit Methyltriflat zu **13a** und **15a** und wenn somit neben dem Kation kaum mehr unumgesetztes **2b** bzw. **8b** als Nucleophil zur Verfügung steht. Wird umgekehrt die Alkylierung verzögert, indem z. B. **8b** mit Benzylbromid bei -78°C umgesetzt wird, so beobachtet man nur noch die Signale der Sekundärprodukte.

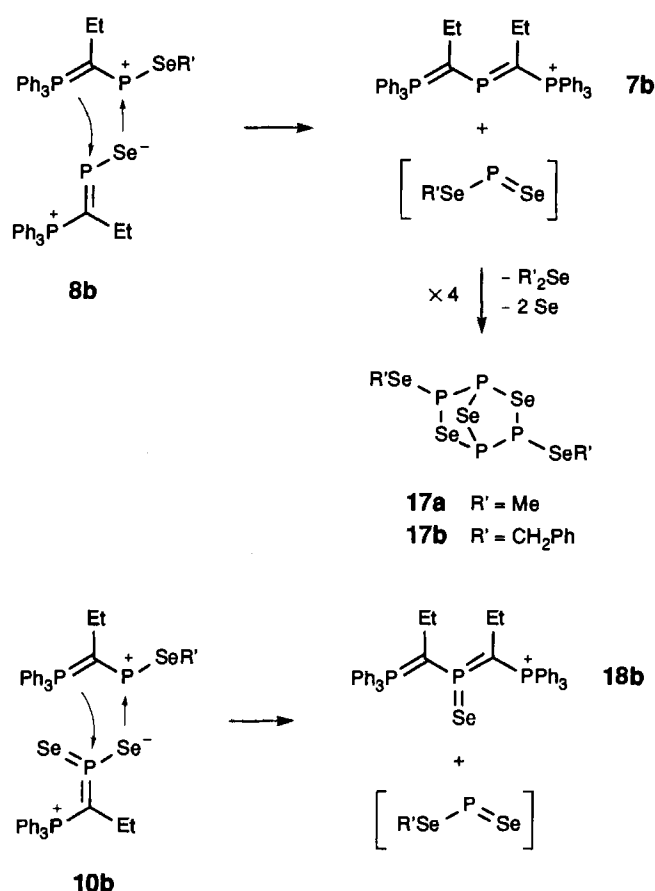
Tab. 5. ^{31}P -NMR-Daten der 2,5,7-Triseleno-1,3,4,6-tetraphosphorbornane 17: $[\text{AB}]_2$, $\text{P}_\text{A} = \text{PSeR}'$, $\text{P}_\text{B} = \text{Brückenkopf}$, $\nu_0 = 109,379 \text{ MHz}$, Kopplungskonstanten in Hz

	R'	δ_A	δ_B	J_{AB}	$J_{AA'}$	$J_{BB'}$	J_{AB}
17a	Me	120.2	85.5	-275.6	-12.0	67.4	24.8
17b	CH ₂ Ph	117.4	86.2	-276.5	-12.1	69.3	25.3
17c	Ph ^[60]	126.2	93.9	-270.3	- 9.9	71.8	23.1

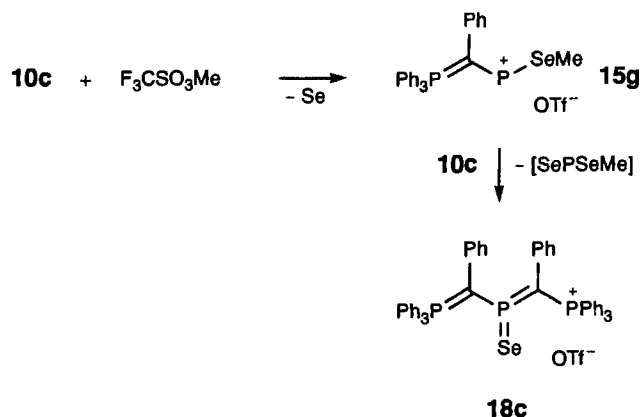
Das aus dem besagten Ligandenaustausch neben **7b** als Zwischenprodukt resultierende Alkyldithio- bzw. -diselenomonometaphosphit überträgt dann Chalkogen auf weiteres **2b** bzw. **8b**, aus dem dabei das Dichalcogenid **4b** bzw. **10b** entsteht. Das andere Endprodukt **17** ließ sich nur im Fall der Selenverbindung identifizieren, obgleich auch die analoge Schwefelverbindung an sich bekannt ist^[61].

Nach einer Reaktionszeit von mehreren Stunden, also lange nach dem vollständigen Verbrauch von **8b**, beobachtet man außerdem das Auftreten des Bis(ylidyl)selenoxophosphonium-Ions **18b**^[33]. Es entsteht wahrscheinlich, indem **10b** in einer zur Bildung von **7b** analogen Weise weiterreagiert.

Zum Vergleich wurde auch das Diselenid **10c** mit Methyltriflat umgesetzt. Die Methylierung wird hier von einer Selen-Abspaltung begleitet, so daß das Phosphenium-Salz **15g** (R = Ph, R' = Me, X = F₃CSO₃, Tab. 7) entsteht^[62]. Als Sekundärprodukt wird wieder ein Bis(ylidyl)selenoxophosphonium-Ion beobachtet. In diesem Fall (**18c**) läßt es sich



direkt mit dem einzigen bisher bekannten und unabhängig dargestellten Beispiel^[33] vergleichen (Tab. 6).



Tab. 6. ^{31}P -NMR-Daten der Bis(ylidyl)selenoxophosphonium-Salze **18**: AB_2 , $\text{P}_\text{A} = \text{PSe}$, $\text{P}_\text{B} = \text{PPh}_3$; Kopplungskonstanten in Hz

	Anion	LM	δ_A	δ_B	${}^2J_{PP}$	${}^1J_{SeP}$
18b	Br	CH ₂ Cl ₂	201.9	25.8	53.9	[a]
18c	Cl ^[33]	CH ₂ Cl ₂	196.6	24.1	68.7	846.8
	OTf	CH ₂ Cl ₂	197.4	24.3	69.2	850.4

^[a] Wegen mangelnder Intensität nicht erkennbar.

Wir danken F. Kulzer und H. Neumann für ihre experimentelle Mitarbeit und M. Schuster für unveröffentlichte Vergleichsdaten zu den ^{31}P -NMR-Verbindungen **17** sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für ihre Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden in ausgeheizten Glasgefäßen durchgeführt. Als Inertgas wurde Spezialargon 4.8 der Firma Linde verwendet, das zur Entfernung des Restsauerstoffs über einen Cr(II)-Kontakt und anschließend zur Trocknung über Molekülsieb 5 Å geleitet wurde. – Schmelzpunkte: Abgeschmolzene Röhrchen, nicht korrigiert. – NMR: Jeol GSX 270 (^{31}P , ^{77}Se) und Jeol EX 400 (^{13}C , ^1H), chemische Verschiebungen beziehen sich auf 85proz. Phosphorsäure, Me_2Se (extern) oder Me_4Si (intern) und sind zu tiefem Feld hin positiv angegeben. Bei der Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale bezeichnen *i*, *o*, *m*, *p* die Atome in *P*-Phenylringen, 1,2,3,4,5,6 die von *C*-Arylresten; C-0 steht für das ylidische Kohlenstoff-Atom. Die ^{31}P - und ^{77}Se -NMR-Spektren sind in Tab. 2, 3 und 7 wiedergegeben.

Wasserfreies Dichlormethan und Benzol wurden käuflich erworben (Fluka). Tetrahydrofuran wurde durch Rückflußerhitzen über Natrium/Benzophenon und anschließende Destillation absolutiert. Pentan wurde dynamisch und statisch über Molekülsieb 4 Å getrocknet. Wasserfreies Natriumsulfid, -selenid, -disulfid und -diselenid wurden durch Umsetzen von Natrium mit Schwefel bzw. Selen im entsprechenden Verhältnis in THF unter Zusatz von 5 Mol-% Naphthalin erhalten^[63]. Bis(trimethylsilyl)sulfid und -selenid wurden durch Umsetzung von Natriumsulfid bzw. -selenid mit Chlortrimethylsilan in THF dargestellt. Ylidyldichlorphosphane **1** wurden wie früher beschrieben^[37] synthetisiert.

Triphenylphosphoniumylidyl-phosphormonosulfide (Thioxophosphanylmethylen-triphenylphosphorane) **2**

2a: Zu einer Lösung von 7.34 g (18.8 mmol) **1a** in 80 ml THF wurde bei 0°C binnen 10 min eine Lösung von 3.35 g (18.8 mmol) Bis(trimethylsilyl)sulfid in 10 ml THF getropft und der Ansatz noch 1 h bei Raumtemp. gerührt. Der gebildete gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, zweimal mit je 30 ml THF gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 6.63 g (93%), gelbes, mikrokristallines Pulver, Schmp. 177–180°C. – ^1H -NMR (CD_2Cl_2): δ = 2.39 (dd, $^3J_{\text{PH}}$ = 6.9, 16.1 Hz, 3H, CH_3), 7.55–7.77 (m, 15H, arom. H). – $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{P}_2\text{S}$ (352.4): ber. C 68.17, H 5.15, S 9.10; gef. C 67.92, H 5.21, S 8.44.

2b: Zu einer Lösung von 9.56 g (23.6 mmol) **1b** in 80 ml THF wurden bei Raumtemp. 4.21 g (23.6 mmol) Bis(trimethylsilyl)sulfid gespritzt, und der Ansatz wurde noch einige Sekunden gerührt. Aus der Lösung schieden sich langsam orangefarbene Kristalle ab, die nach 24 h abfiltriert, zweimal mit je 10 ml THF gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurden. Das Filtrat wurde i. Vak. bis zur Trockne eingedampft, der orangefarbene Rückstand in Dichlormethan/Benzol (1:1) gelöst und die erhaltene Lösung bis zur beginnenden Kristallisation mit Pentan versetzt. Die gebildeten Kristalle wurden wie oben behandelt. Ausb. 7.70 g (89%), Schmp. 146–150°C. – ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$): δ = 0.83 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.1 Hz, 3H, CH_3), 3.02 (ddq, $^3J_{\text{PH}}$ = 5.1, 21.5, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.1 Hz, 2H, CH_2), 7.55 (m, 6H, *m*-H), 7.66–7.73 (m, 9H, *o,p*-H). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ = 14.7 (dd, $^3J_{\text{PC}}$ = 4.7, 1.9 Hz, CH_3), 25.4 (t, $^2J_{\text{PC}}$ = 6.4 Hz, CH_2) 123.9 (dd, $^1J_{\text{PC}}$ = 87.2, $^3J_{\text{PC}}$ = 3.8 Hz, *i*-C), 129.2 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 12.3 Hz, *m*-C), 133.3 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 2.9 Hz, *p*-C), 134.5 (dd, $^2J_{\text{PC}}$ = 10.4, $^4J_{\text{PC}}$ = 2.8 Hz, *o*-C), 137.2 (dd, $^1J_{\text{PC}}$ = 102.3, 68.2 Hz, C-0). – $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{P}_2\text{S}$ (366.4): ber. C 68.84, H 5.50; gef. C 68.67, H 5.72.

Die Synthese aus **1b** und Na_2S wurde bereits beschrieben^[32].

2c, d wurden als transiente Spezies lediglich in Lösung beobachtet. Sie wurden wie oben beschrieben aus **1c, d** und Bis(trimethylsilyl)sulfid bzw. Na_2S ^[32] in THF dargestellt.

2e: Analog zu **2b** aus 1.99 g (3.8 mmol) **1e** in 80 ml THF und 0.68 g (3.8 mmol) Bis(trimethylsilyl)sulfid. Ausb. 1.75 g (95%) orangefarbene Kristalle, Schmp. 224–227°C. – ^1H -NMR (CD_2Cl_2): δ = 7.05 (dt, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.7, $^6J_{\text{PH}}$ = 1.0 Hz, 1H, 4-H), 7.22 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.7 Hz, 2H, 3,5-H), 7.49 (m, 6H, *m*-H), 7.57–7.62 (m, 6H, *o*-H), 7.67 (m, 3H, *p*-H). – $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{S}$ (483.3): ber. C 62.13, H 3.75, S 6.63; gef. C 61.68, H 3.93, S 6.42.

2f: Wie vorstehend aus 0.51 g (1.1 mmol) **1f** und 0.20 g (1.1 mmol) Bis(trimethylsilyl)sulfid in 5 ml THF. **2f** wurde nicht isoliert, sondern in Lösung durch sein ^{31}P -NMR-Spektrum charakterisiert.

Triphenylphosphoniumylidyl-phosphordisulfide (Dithioxophosphorylmethylen-triphenylphosphorane) **4**

4a, b wurden wie für **4c** beschrieben durch Umsetzen äquimolarer Mengen von **1a, b** mit Natriumdisulfid in THF dargestellt und nur in Lösung charakterisiert.

4c: Eine Suspension von 1.63 g (3.6 mmol) **1c** und 0.40 g (3.6 mmol) Natriumdisulfid in 15 ml THF wurde 15 h bei Raumtemp. gerührt. Der helle Niederschlag wurde abfiltriert, das orangefarbene Filtrat i. Vak. auf zwei Drittel eingengt und mit 8 ml Benzol versetzt. Nach 24 h wurden die gebildeten Kristalle abfiltriert, zweimal mit je 5 ml THF/Benzol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 1.16 g **4c** · 0.5 C_6H_6 (66%), gelbe Kristalle, Erweichung oberhalb 130°C, Zersetzung oberhalb 160°C. – ^1H -NMR (CD_2Cl_2): δ = 6.82 (m, 3H, arom. H), 6.98 (m, 2H, arom. H), 7.14 (s, 3H, C_6H_6), 7.42 (m, 6H, *m*-H), 7.55 (m, 3H, *p*-H), 7.70–7.75 (m, 6H, *o*-H). – $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{P}_2\text{S}_2$ (485.6): ber. C 69.26, H 4.77; gef. C 68.23, H 4.36.

4d: Wie vorstehend aus 1.65 g (3.5 mmol) **1e** und 0.39 g (3.5 mmol) Natriumdisulfid in 10 ml THF. Ausb. 1.32 g **4d** · 0.5 C_6H_6 (82%), gelbe Kristalle. – ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$): δ = 2.06 (s, 3H, CH_3), 6.75–6.87 (m, 4H, arom. H), 7.20 (s, 3H, C_6H_6), 7.46 (m, 6H, *m*-H), 7.56 (m, 3H, *p*-H), 7.68–7.73 (m, 6H, *o*-H). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$): δ = 21.1 (s, CH_3), 83.8 (dd, $^1J_{\text{PC}}$ = 98.1, 80.1 Hz, C-0), 125.6 (dd, $^1J_{\text{PC}}$ = 92.3, $^3J_{\text{PC}}$ = 2.6 Hz, *i*-C), 127.6 (t, $^3J_{\text{PC}}$ = 2.9 Hz), 128.4 (t, $^3J_{\text{PC}}$ = 2.6 Hz), 129.0 (s, C_6H_6), 129.5 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 12.8 Hz, *m*-C), 133.2 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 2.6 Hz, *p*-C), 133.2 (m, überlagert), 135.1 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 9.6 Hz, *o*-C), 136.6 (dd, $^3J_{\text{PC}}$ = 7.7, 4.7 Hz), 137.9 (t, $^3J_{\text{PC}}$ = 2.6 Hz), 138.4 (dd, $^3J_{\text{PC}}$ = 5.7, 1.3 Hz). – $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{P}_2\text{S}_2$ (499.6): ber. C 69.72, H 5.04; gef. C 69.06, H 5.06.

4e: Eine Suspension von 3.80 g (7.3 mmol) **1e** und 1.48 g (7.3 mmol) Natriumdisulfid in 100 ml THF wurde 2 d bei Raumtemp. gerührt. Der helle Niederschlag wurde abfiltriert, mehrmals mit THF nachgewaschen und das Filtrat i. Vak. bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in Dichlormethan/Benzol (1:1) gelöst und die Lösung bis zur beginnenden Kristallisation mit Pentan versetzt. Ausb. 2.30 g (61%), gelbes Kristallpulver. Schmp. 272–275°C. – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 6.94 (m, 1H, 4-H), 7.09 (m, 2H, 3-H), 7.57–7.67 (m, 9H, *m,p*-H), 8.13 (m, 6H, *o*-H). – $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{S}_2$ (515.4): ber. C 58.26, H 3.52; gef. C 57.83, H 3.52.

Triphenylphosphoniumylidyl-phosphormonoselenide (Selenoxophosphorylmethylen-triphenylphosphorane) **8**

8a: Wie für **2a** beschrieben aus 3.98 g (10.0 mmol) **1a** in 50 ml THF und 2.25 g (10.0 mmol) Bis(trimethylsilyl)selenid in 10 ml THF. Ausb. 3.67 g (92%), fleischfarbenes Pulver, Schmp. 145–147°C. – ^1H -NMR (CD_2Cl_2): δ = 2.29 (dd, $^3J_{\text{PH}}$ = 7.4, 15.6 Hz, 3H, CH_3), 7.56–7.78 (m, 15H, arom. H). – $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{P}_2\text{Se}$ (399.3): ber. C 60.16, H 4.54; gef. C 60.11, H 4.62.

8b: Wie für **2b** beschrieben aus 5.83 g (14.4 mmol) **1b** in 80 ml THF und 2.56 g (14.4 mmol) Bis(trimethylsilyl)selenid. Die erste

Fraktion wurde zur Entfernung von Spuren von **5b** ebenfalls aus Dichlormethan/Benzol/Pentan umkristallisiert. Ausb. 4.88 g (82%), rotviolette Kristalle, Schmp. 146–148°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 0.89$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 3H, CH_3), 3.05 (ddq, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$, $^3J_{\text{PH}} = 21.0$, 6.4 Hz, 2H, CH_2), 7.59 (m, 6H, *m*-H), 7.65–7.72 (m, 9H, *o*, *p*-H). – $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{P}_2\text{Se}$ (413.3): ber. C 61.03, H 4.88; gef. C 61.05, H 4.87.

8c: Eine auf -30°C gekühlte Lösung von **10c** in THF wurde mit einer äquimolaren Menge Triphenylphosphan versetzt und auf dieser Temperatur gehalten. Das nach 5 min aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt unter anderem die Signale von **8c** (Tab. 2).

8d: Zur Lösung von (Dichlorselenoxophosphoranyl)[(3-methylphenyl)methylen]triphenylphosphoran^[37] in THF wurde eine äquimolare Menge Magnesiumspäne gegeben. Das nach 20 min bei Raumtemp. aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt unter anderem die Signale von **8d** (Tab. 2).

8e: Wie für **2e** beschrieben aus 1.12 g (2.1 mmol) **1e** in 80 ml THF und 0.48 g (2.1 mmol) Bis(trimethylsilyl)selenid. Ausb. 0.95 g (85%), violette Kristalle, Schmp. 232–234°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 7.07$ (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$, $^6J_{\text{PH}} = 1.0$ Hz, 1H, 4-H), 7.22 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2H, 3,5-H), 7.49 (m, 6H, *m*-H), 7.57–7.62 (m, 6H, *o*-H), 7.67 (m, 3H, *p*-H). – $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{PSe}$ (530.2): ber. C 56.63, H 3.42; gef. C 56.66, H 3.53.

2,3-Bis[(trimethylsilyl)(triphenylphosphoranyliden)methyl]selenadiphosphiran (11): **8f** wurde wie für **2f** beschrieben aus 0.55 g (1.2 mmol) **1f** und 0.28 g (1.2 mmol) Bis(trimethylsilyl)selenid in 5 ml THF dargestellt und in Lösung durch sein ^{31}P -NMR-Spektrum charakterisiert. Aus der dunkelgrünen Lösung fiel **11** langsam als gelber, kristalliner Feststoff aus. Ausb. 0.38 g, Schmp. 161–165°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8](\text{THF})$): $\delta = -0.29$ (s, 18H, SiMe_3), 7.30–7.82 (m, 30H, arom. H). – $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , THF): $\delta = -4.30$ (m, X-Teil von $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}$). – $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 ,

THF): $\delta = 152.2$ (t, $^1J_{\text{SeP}} = 90.0$ Hz). – $\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{P}_4\text{SeSi}_2$ (835.9): ber. C 63.22, 5.79; gef. C 62.60, H 5.67.

Triphenylphosphoniumylidyl-phosphordiselenide (Diselenoxophosphoranylmethylen-triphenylphosphorane) 10

10a, b wurden wie für **10c** beschrieben durch Umsetzen äquimolarer Mengen von **1a, b** mit Natriumdiselenid in THF erhalten und nur in Lösung charakterisiert. **10b** wurde außerdem durch Oxidation von **8b** mit grauem Selen dargestellt.

10c: Wie für **4c** beschrieben aus 3.64 g (8.0 mmol) **1c** und 0.88 g (8.0 mmol) Natriumdiselenid in 25 ml THF. Ausb. 3.20 g **10c** · 0.5 C_6H_6 (69%), orangefarbene Kristalle, Schmp. 143–145°C. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8](\text{THF})$): $\delta = 6.96$ (m, 3H, arom. H), 7.05 (m, 2H, arom. H), 7.25 (s, 3H, C_6H_6), 7.45 (m, 6H, *m*-H), 7.56 (m, 3H, *p*-H), 7.70–7.75 (m, 6H, *o*-H). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8](\text{THF})$): $\delta = 96.9$ (dd, $^1J_{\text{PC}} = 96.1$, 42.4 Hz, C-0), 124.7 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 92.3$, $^3J_{\text{PC}} = 2.6$ Hz, *i*-C), 127.1 (s, C-4), 128.7 (s, C-3), 129.0 (s, C_6H_6), 129.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.8$ Hz, *m*-C), 133.3 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.6$ Hz, *p*-C), 135.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.6$ Hz, *o*-C), 135.4 (m, überlagert, C-2), 141.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.4$ Hz, C-1). – $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{P}_2\text{Se}_2$ (579.4): ber. C 58.05, H 4.00; gef. C 57.40, H 4.21.

10d: Wie für **4c** beschrieben aus 0.44 g (0.9 mmol) **1d** und 0.19 g (0.9 mmol) Natriumdiselenid in 8 ml THF. Ausb. 0.26 g (52%), gelber, mikrokristalliner Feststoff. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 2.09$ (s, 3H, CH_3), 6.76 (m, 1H, arom. H), 6.91–6.94 (m, 3H, arom. H), 7.48 (m, 6H, *m*-H), 7.59 (m, 3H, *p*-H), 7.70–7.74 (m, 6H, *o*-H).

10e: Zu einer Lösung von 6.10 g (11.7 mmol) **1e** in 200 ml THF wurden 2.63 g (11.7 mmol) Bis(trimethylsilyl)selenid gespritzt. Die nun grüne Lösung wurde mit 1.80 g (22.8 mmol) grauem Selen versetzt und der Ansatz 2 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Abfiltrieren des unumgesetzten Selen wurde das Filtrat wie für **4e** beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 4.31 g (61%), braunviolette Kristalle

Tab. 7. Alkylierungen von **2b, e** und von **8b, e**: Alkylierungsmittel, Lösungsmittel, Ansatzgröße und ^{31}P -NMR-Daten der Produkte **13** \rightleftharpoons **14** und **15** \rightleftharpoons **16**, Kopplungskonstanten J in Hz

Produkt	R		R'	X	LM	Ansatz [mmol]	2,8 [mg]	R'X [mg]	LM [ml]	δ_{A} P(III)	δ_{B} PPh ₃	$^2J_{\text{AB}}$ $= ^2J_{\text{PP}}$	$^1J_{\text{SeP}}$
13a	S	Et	Me	OTf	CH ₂ Cl ₂	0.16	58	26	0.6	377.2	26.1	130.2	
13,14b	S	Et	Me	I	CH ₂ Cl ₂	0.16	60	23	0.6	357.3	25.8	140.4	
	S	Et	Me	I	THF	0.45	164	63	20	293.5	25.1	158.7	
13,14c	S	Et	CH ₂ Ph	Br	CH ₂ Cl ₂	2.00	735	343	20	308.5 ^[a]	26.1	153.6	
	S	Et	CH ₂ Ph	Br	THF	1.76	645	331	60	241.5	26.1	175.0	
	S	Et	CH ₂ Ph	Br	C ₆ H ₆	1.76	645	331	50	243.3	26.0	174.0	
13,14f	S	2,6-Cl ₂ C ₆ H ₃	CH ₂ Ph	Br	CH ₂ Cl ₂	0.09	42	15	0.6	271.4	21.6	150.5	
	S	2,6-Cl ₂ C ₆ H ₃	CH ₂ Ph	Br	THF	1.66	805	285	70	210.5	21.3	168.8	
	S	2,6-Cl ₂ C ₆ H ₃	CH ₂ Ph	Br	C ₆ H ₆	1.66	805	285	50	211.7	21.0	170.0	
15a	Se	Et	Me	OTf	CH ₂ Cl ₂	0.08	32	13	0.6	401.0	26.4	126.2	415.0
15,16b	Se	Et	Me	I	CH ₂ Cl ₂	1.32	546	188	50	375.1 ^[a]	25.4	133.3	
	Se	Et	Me	I	THF	0.65	268	92	35	289.7 ^[a]	24.1	151.6	
15,16c	Se	Et	CH ₂ Ph	Br	CH ₂ Cl ₂	0.16	32	13	0.6	332.4 ^[a]	25.9	142.4	
	Se	Et	CH ₂ Ph	Br	THF	0.17	72	30	0.6	235.6	25.0	169.8	282.3
	Se	Et	Et	Br	THF					242.2	30.0	169.4	
	Se	Et	CH ₂ C ₂ H ₃	Br	THF						239.4	30.2	165.6
15g ^[b]	Se	Ph	Me	OTf	CH ₂ Cl ₂					422.2	24.5	120.1	429.3
15d	Se	2,6-Cl ₂ C ₆ H ₃	Me	OTf	CDCl ₃	0.08	44	14	0.6	428.4 ^[a]	22.8	106.9	
15,16e	Se	2,6-Cl ₂ C ₆ H ₃	Me	I	CDCl ₃	0.13	71	19	0.6	364.9 ^[a]	21.5	126.2	
15,16f	Se	2,6-Cl ₂ C ₆ H ₃	CH ₂ Ph	Br	CDCl ₃	0.09	47	15	0.6	295.6 ^[a]	21.6	142.4	

^[a] Breites Signal. – ^[b] Aus der Methylierung von **10c**.

von **10e**, Schmp. 265–267°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ = 7.04 (m, 1H, 4-H), 7.15 (m, 2H, 3-H), 7.63 (m, 6H, *m*-H), 7.74 (m, 3H, *p*-H), 8.20 (m, 6H, *o*-H). – $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Se}_2$ (609.2): ber. C 49.29, 2.98; gef. C 50.19, H 3.23.

1-(Triphenylphosphoranylidene)propylphosphorsulfid-selenid {[1-(Thioxoselenoxophosphoranyl)propyliden]triphenylphosphoran} (**12**) wurde durch Oxidation von 45 mg (0.1 mmol) **2b** mit 15 mg (0.2 mmol) grauem Selen in 0.4 ml THF und 0.2 ml C_6D_6 binnen 4 d bei 60°C dargestellt und in Lösung charakterisiert (Tab. 2).

Triphenylphosphoniumylidyl-alkylthio- und -alkylseleno-phosphonium-Salze **13**, **15** sowie *Triphenylphosphoniumylidyl-alkylthio- und -alkylseleno-halogenphosphane* **14**, **16** wurden durch Zugabe der äquimolaren Menge des Alkylierungsmittels zu den Lösungen von **2b**, **e** bzw. **8b**, **e** dargestellt und in Lösung $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch charakterisiert. Einen Überblick über die Ansatzgrößen und die verwendeten Lösungsmittel gibt Tab. 7. Der Reaktionsfortschritt läßt sich gut an der Änderung der Lösungsfarbe erkennen. Sie geht im Falle der Sulfide **8b**, **e** von orangerot in gelb und im Fall der Selenide **8b**, **e** von violett ebenfalls in gelb über. Bei Raumtemperatur vollziehen sich Alkylierungen mit Methyltriflat augenblicklich, mit Benzylbromid sind sie in der Regel nach etwa 1 h abgeschlossen.

Röntgenstrukturbestimmung von 8b: Die Röntgenbeugungsintensitäten eines roten, quaderförmigen Einkristalls ($0.16 \times 0.20 \times 0.36$ mm) wurden mit einem Siemens R3m/V-Vierkreisdiffraktometer (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator) in ω -Abtastung im Bereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ mit einer Abtastungsbreite von 1.2° gemessen. Die Messung erfolgte an einem Oktanten des reziproken Raumes: $0 \leq h \leq 17$, $0 \leq k \leq 17$, $-22 \leq l \leq 0$. Von 3871 gemessenen Reflexen waren 3445 symmetrieeinabhängig, 2376 davon wurden als beobachtet eingestuft ($|F_o| \geq 3\sigma_{|F_o|}$). Die Intensitätsdaten wurden einer Lorentz- und Polarisationskorrektur unterworfen, die Effekte von Absorption und Sekundärestinktion empirisch korrigiert. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden, die Verfeinerung des Strukturmodells nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate und anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen (Programmsystem SHELXTL PLUS). Alle Nicht-H-Atome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, H-Atome wurden geometrisch positioniert und mit gemeinsamen Temperaturfaktoren für aliphatische und aromatische H-Atome verfeinert. Die Gewichtung erfolgte in den abschließenden Verfeinerungszyklen mit $\sigma_{|F_o|}^2$. Die Strukturverfeinerung konvergierte bei Residualwerten von $R = 0.0655$, $R_w = 0.0474$ und $R_g = 0.0438$. Die Extrema der letzten Differenz-Fourier-Synthese waren +0.90 und $-0.76 \text{ e} \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$.

Kristallographische Daten: $a = 1460.4(4)$, $b = 1431.4(4)$, $c = 1866.2(4) \text{ pm}$, $V = 3900.9(16) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.407 \text{ g cm}^{-3}$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$ (Nr. 61), $Z = 8$.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58896, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] B. Cetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. J. Thorne, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 691.
- [2] M. Baudler, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 755.
- [3] N. A. Andreev, O. N. Grishina, K. M. Enikeev, *Zh. Obshch. Khim.* **1982**, 52, 1530, *J. Gen. Chem. USSR* **1982**, 52, 1352.
- [4] C. Lensch, W. Clegg, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 723.
- [5] C. Lensch, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2855.
- [6] D. B. Sowerby in *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles* (Hrsg.: I. Haiduc, D. B. Sowerby), Academic Press, London, **1987**, Bd. 2, S. 681.

- [7] M. P. Cava, M. I. Levinson, *Tetrahedron* **1985**, 41, 5061.
- [8] M. Meisel in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 415; H. Bock, M. Kremer, B. Solouki, M. Binnewies, M. Meisel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 9.
- [9] M. Yoshifuji, D.-L. An, K. Toyota, M. Yasunami, *Chem. Lett.* **1993**, 2069.
- [10] M. Yoshifuji, D.-L. An, K. Toyota, M. Yasunami, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 4379.
- [11] T. B. Rauchfuss, G. A. Zank, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 3445.
- [12] G. Ohms, A. Treichler, G. Großmann, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1989**, 45, 95.
- [13] G. Ohms, G. Großmann, B. Buchta, A. Treichler, *Z. Chem.* **1989**, 29, 138.
- [14] J. Hahn, A. Hopp, A. Borkowsky, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1992**, 64, 129.
- [15] M. Meisel, H. Bock, B. Solouki, M. Kremer, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1373.
- [16] H. Bock, M. Kremer, B. Solouki, M. Binnewies, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 315.
- [17] R. Appel, F. Knoch, H. Kunze, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 1008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 1004.
- [18] A. S. Ionkin, V. M. Nekhoroshkov, Y. Y. Efremov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **1991**, 7, 1654.
- [19] G. Großmann, G. Ohms, H. Beckmann, K. Friedrich, E. Niecke, M. Nieger, R. Serwas, V. von der Gönna, W. W. Schoeller, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1993**, 77, 248; H. Beckmann, G. Großmann, G. Ohms, J. Sieler, *Heteroatom Chem.* **1994**, 5, 73.
- [20] M. Yoshifuji, M. Hirano, K. Toyota, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1043; M. Yoshifuji, S. Sango, K. Kamijo, K. Toyota, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 297.
- [21] M. Yoshifuji, A. Otaguro, K. Toyota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, 67, 1503.
- [22] M. Yoshifuji, K. Kamijo, K. Toyota, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 37, 3971; *Chem. Lett.* **1994**, 1931.
- [23] M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Ando, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1984**, 317.
- [24] J. Navech, M. Revel, R. Kraemer, S. Mathieu, *Phosphorus Sulfur* **1986**, 26, 83.
- [25] E. Lindner, K. Auch, G. A. Weiß, W. Hiller, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 3076.
- [26] L. D. Quin, J. Szwedzki in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 352.
- [27] H. Keck, W. Kuchen, H. Renneberg, J. K. Terlouw, H. C. Visser, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 318.
- [28] D. S. Bohle, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, P. Schwerdtfeger, *Organometallics* **1990**, 9, 2068.
- [29] R. Hussong, H. Heydt, G. Maas, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1263.
- [30] H. Alper, F. W. B. Einstein, J.-F. Petrignani, A. C. Willis, *Organometallics* **1983**, 2, 1422.
- [31] M. Yoshifuji, S. Sangu, M. Hirano, K. Toyota, *Chem. Lett.* **1993**, 1715.
- [32] G. Jochem, H. Nöth, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1089.
- [33] A. Schmidpeter, G. Jochem, K. Karaghiosoff, C. Robl, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 32, 1350.
- [34] J. T. Shore, W. T. Pennington, M. C. Noble, A. W. Cordes, *Phosphorus Sulfur* **1988**, 39, 153.
- [35] K. Karaghiosoff, G. Jochem, *Phosphorus Sulfur* **1989**, 41, 460; K. Karaghiosoff, K. Eckstein, R. Motzer, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1994**, 93/94, 185.
- [36] M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1984**, 603.
- [37] A. Schmidpeter, H. Nöth, G. Jochem, H.-P. Schrödel, K. Karaghiosoff, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 379.
- [38] G. Jochem, A. Schmidpeter, M. Thomann, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 663.
- [39] A. Schmidpeter, G. Jochem, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 471.
- [40] G. Jochem, A. Schmidpeter, F. Kulzer, S. Dick, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1015.
- [41] R. J. Abraham, *Analysis of High-Resolution NMR Spectra*, Elsevier, Amsterdam, **1971**, S. 218; E. Lustig, N. Duy, P. Diehl,

- H. Kellerhals, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 5001; C. Barbier, H. Faucher, D. Gagnaire, A. Rousseau, *J. Chim. Phys.* **1966**, 283.
- [42] L. Cassidei, O. Sciacovelli, *QCPE-Program* Nr. 458, PC-Version: K. J. Tupper *Program QCMP 049*.
- [43] C. Rodger, N. Sheppard, C. McFarlane, W. McFarlane in *NMR and the Periodic Table* (Hrsg.: R. K. Harris, B. E. Mann), Academic Press, London, **1978**, S. 383, C. J. Jameson in *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis* (Hrsg.: J. G. Verkade, L. D. Quin), VCH Publishers, Deerfield Beach, **1987**, S. 205.
- [44] Im Fall der Stammverbindung HPS_2 ergibt die Rechnung für den Übergang von der Dreiringstruktur zur geöffneten planaren Struktur einen Energieunterschied von -9 kcal mol^{-1} : W. W. Schoeller in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 5.
- [45] E. Fluck, H. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *354*, 113.
- [46] V. M. S. Gil, W. von Philipsborn, *Magn. Reson. Chem.* **1989**, *27*, 409.
- [47] E. Fluck, G. Becker, B. Neumüller, R. Knebl, G. Heckmann, H. Riffel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1987**, *42*, 1213.
- [48] L. D. Quin, S. Jankowski, A. G. Sommer, P. M. Lahti, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 11009.
- [49] D. E. C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam, **1974**.
- [50] K. Karaghiosoff, K. Eckstein, unveröffentlicht.
- [51] H. Schmidbaur, J. Jeong, A. Schier, W. Graf, D. L. Wilkinson, G. Müller, *New. J. Chem.* **1989**, *13*, 341.
- [52] M. A. Vincent, H. F. Schaefer III, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3806, und dort zitierte Literatur.
- [53] R. Appel in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 157.
- [54] H. J. Bestmann, H. Schulz, *Tetrahedron Lett.* **1960**, *4*, 5; H. J. Bestmann, H. Schulz, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 2921; H. J. Bestmann, F. Seng, H. Schulz, *ibid.* **1963**, *96*, 465; H. J. Bestmann, R. Saalfrank, J. P. Snyder, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 216.
- [55] In einer weiteren Mitteilung berichten wir über ihre Reaktion mit Phenacylhalogeniden: A. Schmidpeter, S. Plank, K. Polborn, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.
- [56] Die ^{31}P -Verschiebungen der Kationen liegen damit um etwa $\Delta\delta = 100$ bei höherem Feld als die der Alkylierung zugrundeliegenden Verbindungen **2** und **8**. Eine ähnlich große Hochfeldverschiebung beobachtet man beim Übergang von ylidsubstituierten Iminophosphanen (U. Krüger, H. Pritzkow, H. Grützmaier, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 329) zu den entsprechenden Aminophosphenium-Ionen^[37,57,58].
- [57] H. Grützmaier, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 768; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 740.
- [58] K. S. Zavadskii, N. N. Belous, A. A. Borisenko, Z. S. Novikova, *Zh. Obshch. Khim.* **1991**, *61*, 2120; *J. Gen. Chem. USSR* **1991**, *61*, 1965.
- [59] Verschiebungen zu ähnlich tiefem Feld (bis $\delta^{31}\text{P} = 249$) werden auch für andere ylidsubstituierte Bromphosphane beobachtet. Sie sind durch ungewöhnlich lange PBr-Bindungen gekennzeichnet (H.-P. Schrödel, G. Jochem, A. Schmidpeter, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2006; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1853). Die Tieffeldlage des P(III)-Signals hatte uns zunächst^[32] veranlaßt, auch für die Bromide das Vorliegen der ionischen Form anzunehmen.
- [60] K. Karaghiosoff, M. Schuster, unveröffentlicht.
- [61] B. W. Tattershall, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1515.
- [62] Von einem aminosubstituierten und durch Chloridabstraktion mit AlCl_3 erzeugten Selenoxophosphenium-Ion wird ebenfalls berichtet, daß es spontan Selen verliert und in das Phosphenium-Ion übergeht: N. Burford, R. E. v. H. Spence, R. D. Rogers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3611.
- [63] D. P. Thompson, P. Boudjouk, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2109.

[95094]