

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>

POLYSULFONYLAMINE: TEIL XXVIII.¹ REAKTION VON N-CHLORDIMESYLAMIN MIT EINIGEN PHOSPHOR(III)-VERBINDUNGEN. RÖNTGENSTRUKTURANALYSEN VON [Pr_3PCl] - $\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ UND $(\text{PhO})_3\text{P}=\text{NSO}_2\text{Me}$

A. Blaschette^a; P. G. Jones^a; M. Näveke^a; E. Schulte-Körne^a

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität, Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland

To cite this Article Blaschette, A. , Jones, P. G. , Näveke, M. and Schulte-Körne, E.(1991) 'POLYSULFONYLAMINE: TEIL XXVIII.¹ REAKTION VON N-CHLORDIMESYLAMIN MIT EINIGEN PHOSPHOR(III)-VERBINDUNGEN. RÖNTGENSTRUKTURANALYSEN VON [Pr_3PCl] - $\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ UND $(\text{PhO})_3\text{P}=\text{NSO}_2\text{Me}$ ', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 61: 3, 211 – 221

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509108036801

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108036801>

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.

POLYSULFONYLAMINE: TEIL XXVIII.¹ REAKTION VON N-CHLORDIMESYLAMIN MIT EINIGEN PHOSPHOR(III)-VERBINDUNGEN. RÖNTGENSTRUKTURANALYSEN VON [ⁱPr₃PCl]⁺–N(SO₂Me)₂ · CH₂Cl₂ UND (PhO)₃P=NSO₂Me

A. BLASCHETTE,* P. G. JONES,* M. NÄVEKE
und E. SCHULTE-KÖRNE

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität,
Hagenring 30, 3300 Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland*

(Received February 26, 1991)

N-Chloro-dimesylamine ClN(SO₂Me)₂ (**1**) reacts with the appropriate triorganophosphines to give the ionic chloro(triorganophosphonium) dimesylamides R₃PCI⁺–N(SO₂Me)₂ [R = ⁱPr (**2a**), ^tBu (**2b**), Ph (**2c**)]. The reaction of **1** with (MeO)₃P affords (MeO)₂P(O)Cl and MeN(SO₂Me)₂; its reaction with (PhO)₃P or PCl₃ leads to elimination of MeSO₂Cl and formation of the phosphine imides Y₃P=NSO₂Me [Y = PhO (**3a**), Cl (**3b**)]. The (1/1) dichloromethane solvate of **2a** crystallizes in the monoclinic space group P₂/*c* with *a* = 1735.6(7), *b* = 841.1(4), *c* = 1658.4(7) pm, β = 118.34(3) $^\circ$, *U* = 2.1309(16) nm³, *Z* = 4. The crystal lattice consists of discrete ⁱPr₃PCI⁺ cations (P—Cl 199.4 pm, bond angles at P 105.7–117.5 $^\circ$), (MeSO₂)₂N[–] anions and CH₂Cl₂ molecules apparently hydrogen-bonded to oxygen atoms of the anions. **3a** crystallizes in the monoclinic space group P₂/*c* with *a* = 974.7(3), *b* = 2052.3(6), *c* = 959.5(3) pm, β = 98.820(14) $^\circ$, *U* = 1.8967(10) nm³, *Z* = 4. The dimensions of the molecule (P—N 154.4, N—S 159.8 pm, P—N—S 126.2 $^\circ$) are consistent with a delocalized electronic structure in the P—N—S system.

Key words: N-Chloro-dimesylamine; triorganophosphines; triorganophosphites; phosphorus trichloride; chloro(triorganophosphonium) dimesylamides; N-mesyl phosphine imides; X-ray structures.

EINLEITUNG

N-Chlordisulfonylamine ClN(SO₂R)₂ verfügen wegen des induktiven (—I) und des mesomeren Effekts der beiden geminalen Sulfonylgruppen über ein stark positiviertes Chloratom. Sie lassen daher hohe Potentiale als Reagenzien für elektrophile Chlorierungen und für oxidative Additionen erwarten (Diskussion und Literaturangaben s. Referenz 2). Im Rahmen von Untersuchungen über oxidative Additionsreaktionen des N-Chlordimesylamins ClN(SO₂Me)₂ (**1**), dessen Synthese wir früher beschrieben,³ haben wir **1** unter anderem mit einigen ausgewählten Phosphor(III)-Verbindungen umgesetzt.^{2,4}

Über die analoge Addition von Halogenen bzw. Pseudohalogenen an Phosphor(III)-Verbindungen R₃P liegen umfangreiche Untersuchungen vor.⁵ In Abhängigkeit von den Substituenten R entstehen dabei als Primärprodukte entweder Phosphorane R₃PXY oder Phosphonium-Salze R₃PX⁺Y[–], die unter Standardbedingungen stabil sind oder sich weiter umwandeln können. Ein ähnlich differenziertes Verhalten ist hinsichtlich der Reaktionssysteme R₃P/**1** zu erwarten. Wir

* Korrespondenzautoren.

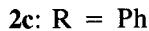
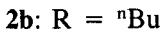
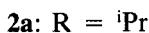
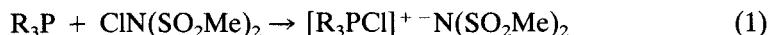
berichten im folgenden lediglich über isolierbare Endprodukte. Die Identifizierung eventueller instabiler Intermediate, z.B. durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie, bleibt späteren Untersuchungen vorbehalten.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Reaktionen von N-Chlordimesylamin mit Phosphor(III)-Verbindungen

Um lichtinduzierte Cl/H-Austauschreaktionen³ zwischen **1** und den Lösemitteln bzw. den organischen Resten der Phosphor(III)-Verbindungen zu vermeiden, wurden alle Reaktionen im Dunkeln durchgeführt.

Reaktionen mit Triorganophosphinen. Triisopropyl-, Tri-n-butyl- und Tripheylphosphin reagieren mit der äquimolaren Menge **1** bei 0–40°C in Dichlormethan glatt zu Chlor(triorganophosphonium)-dimesylamiden (**2**):



2a und **2c** wurden als kristalline Festkörper, **2b** als zähes Öl isoliert.

Nach Literaturangaben⁶ reagieren N-Alkylditosylamine mit Ph₃P nur unter wesentlich drastischeren Bedingungen (DMF, 150°C, 3–20 h, LiI als Katalysator) zu den entsprechenden Alkyl(triphenyl)phosphonium-ditosylamiden.

Die alternativen Formulierungen der Additionsprodukte **2** als Amidophosphonium-chloride [R₃PN(SO₂Me)₂]⁺Cl⁻ oder als Phosphorane R₃(Cl)PN(SO₂Me)₂ können auf Grund der folgenden Evidenz ausgeschlossen werden:

a) Im Kristall von **2a** liegen diskrete Chlor(triisopropyl)phosphonium-Kationen und Dimesylamid-Anionen vor (s. unten).

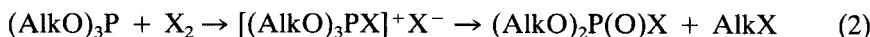
b) Im SIMS-Spektrum von **2a** (Sulfolan als Lösemittel) werden im positiven Teil das [ⁱPr₃PCl]⁺-Kation (P⁺, *m/z* = 195) und das Cluster-Ion [P + M]⁺ (*m/z* = 562), im negativen Teil das Dimesylamid-Anion (A⁻, *m/z* = 172) und das Cluster-Ion [A + M]⁻ (*m/z* = 539) beobachtet.⁷

c) Lösungen der Verbindungen **2** in Chloroform lieferten die folgenden δ(³¹P)-Werte: **2a** 119,8; **2b** 106,4; **2c** 63,0 ppm. Der Wert für **2c** liegt im engen Bereich 64,2 ± 2,2 ppm, der für zahlreiche Salze des Typs [Ph₃PCl]⁺X⁻ unabhängig vom Gegenion X⁻ und vom Lösemittel gefunden wurde.^{8,9} Die chemische Verschiebung des P-Atoms von **2b** entspricht ebenfalls den Literaturwerten¹⁰ von 104 ± 2 ppm für [ⁿBu₃PCl]⁺X⁻ (X⁻ = Cl⁻, SbCl₆⁻).

Offensichtlich ist die ionische Chlorphosphoniumamid-Struktur der Verbindungen **2** sterisch und bindungsenergetisch günstiger als die ionische Amidophosphoniumchlorid- bzw. die kovalente Phosphoran-Konstitution. Während Phosphor-Chlor-Bindungen ausgesprochen fest sind (Bindungsenthalpie ca. 320 kJ mol⁻¹), vermag der Dimesylamino-Rest nach unseren Erfahrungen nur relativ schwache kovalente P—N-Bindungen auszubilden. Dieses folgt u.a. aus den überdurchschnittlich großen P—N-Abständen in den von uns synthetisierten und röntgen

strukturanalytisch untersuchten Verbindungen $\text{Ph}_2\text{P}—\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ ($\text{P}—\text{N}$ 177 pm), $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})—\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ (178 pm) und 2-Dimesylamino-1,3,2-benzodioxaphosphol (184 pm).¹¹ Ein Vergleich mit dem $\text{P}—\text{N}$ -Einfachbindungsabstand (177 pm) im Amidophosphat-Anion¹² legt nahe, daß das jeweils vierte Elektronenpaar der trigonal-planar koordinierten Stickstoffatome in den vorstehenden Molekülen ausschließlich in die $\text{N}—\text{S}$ -Bindungen delokalisiert ist ($\text{N}—\text{S}$ -Abstände im Bereich 168–172 pm).

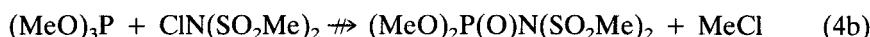
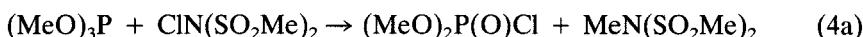
Reaktionen mit Phosphorigsäureestern und mit Phosphortrichlorid. Bekanntlich addieren Trialkylphosphite bei -100°C Halogene unter Bildung instabiler Phosphonium-Salze, die im Bereich von -85 bis -50°C zu Dialkylhalogenphosphat und Alkylhalogenid zerfallen¹³:



Bei der analogen Umsetzung mit Cyanhalogeniden entstehen Cyanphosphate und Alkylhalogenide¹³:

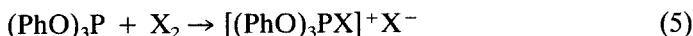


Wir haben die entsprechende Umsetzung zwischen Trimethylphosphit und **1** (20°C) mit dem Ziel durchgeführt, in Analogie zu Gleichung (3) den einfachsten Vertreter aus der Substanzklasse der N,N-Disulfonylamidophosphorsäurediester zu erhalten. Dabei ergab sich jedoch, daß die Dimesylamino- im Gegensatz zur Cyanogruppe nicht am Phosphor verbleibt, sondern als N-Methyl-Derivat aus dem zu vermutenden primären Additionsprodukt eliminiert wird:



Der Grund für den Verlauf dieser Reaktion nach Gleichung (4a) statt nach (4b) kann wiederum in den oben dargelegten bindungsenergetischen Umständen gesehen werden (Bindungsenergie $\text{P}—\text{Cl} > \text{P}—\text{N}$).

Die Halogenierung von Triphenylphosphit ergibt bei tieferen Temperaturen (-80°C) das Halogenphosphonium-halogenid, während bei höheren Temperaturen (0°C) der Ligandenaustausch nach Gleichung (6) dominiert und je nach Bedingungen zu weiteren Folgeprodukten führt^{13,14}:



Die Reaktion von Triphenylphosphit mit **1** verläuft völlig anders als die Halogenierung. **1** setzt sich sowohl mit Triphenylphosphit (20°C) wie auch mit Phosphortrichlorid (-30°C und 20°C) unter Eliminierung von Mesylchlorid zu den entsprechenden Phosphinimiden (**3**) um:



3a: $\text{Y} = \text{PhO}$

3b: $\text{Y} = \text{Cl}$

Die Reaktionen (7) entsprechen formal der bekannten Darstellung von Phosphinimiden durch Einwirkung von Chloramin T auf PCl_3 , PBr_3 bzw. P(OPh)_3 ¹⁵:



Die Phosphinimide **3a** und **3b** sind bereits in der Literatur vermerkt. **3b** entsteht aus Phosphorpentachlorid und Methansulfonamid,¹⁶ **3a** aus Triphenylphosphit und Mesylazid¹⁷ sowie aus **3b** und Natriumphenolat.¹⁸ Die Kristall- und Molekülstruktur von **3a** ist weiter unten beschrieben.

Chlorphosphonium-Salze des Typs **2** neigen nicht zur Mesylchlorid-Eliminierung gemäß Gleichung (7). Beispielsweise wird **2a** durch sechsständiges Erhitzen in siedendem Toluol (111°C) nicht verändert.

Festkörperstrukturen

Chlor(triisopropyl)phosphonium-dimesylamid-Dichlormethan (1/1). **2a** kristallisiert aus Dichlormethan/Petrolether bei –25°C als (1/1)-Solvat mit Dichlormethan. An der Luft wird das CH_2Cl_2 aus den Kristallen sehr schnell abgegeben. Die Strukturbestimmung wurde mit einem Einkristall des Addukts durchgeführt.

Kristalldaten: $\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{Cl}_3\text{NO}_4\text{PS}_2$, $M = 452,8$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1735,6(7)$, $b = 841,1(4)$, $c = 1658,4(7)$ pm, $\beta = 118,34(3)$ °, $U = 2,1309(16)$ nm³, $Z = 4$, $D_{ber} = 1,411$ Mg m⁻³, $F(000) = 952$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71,069$ pm, $\mu = 0,708$ mm⁻¹, $T = 178$ K.

Die Atomkoordinaten sind in Tabelle I, die Bindungsparameter in Tabelle II

TABELLE I
Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter
(pm²) von $[\text{Pr}_3\text{PCl}]^+ \text{--N}(\text{SO}_2\text{Me})_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

	x	y	z	U(eq)*
N	1918(2)	1315(3)	9389(2)	280(12)
S(1)	1049,1(5)	2297(1)	8777,7(6)	290(3)
S(2)	2776,0(5)	1592(1)	9292,3(6)	287(4)
O(1)	481(2)	2052(4)	9179(2)	466(12)
O(2)	1209(2)	3930(3)	8634(2)	429(12)
O(3)	2609(2)	1756(3)	8358(2)	388(11)
O(4)	3381(2)	343(3)	9801(2)	493(13)
C(1)	539(2)	1388(5)	7694(3)	425(17)
C(2)	3253(2)	3388(5)	9862(3)	418(18)
C(3)	8712(2)	3254(4)	9235(2)	270(14)
C(4)	8553(2)	5044(4)	9114(3)	366(17)
C(5)	9062(2)	2750(5)	10238(2)	397(16)
C(6)	7338(2)	2814(5)	7303(2)	314(14)
C(7)	8017(3)	2523(5)	6983(3)	497(21)
C(8)	6431(3)	2161(6)	6642(3)	552(19)
C(9)	7927(2)	51(4)	8703(2)	265(14)
C(10)	8697(2)	-551(5)	8582(3)	361(17)
C(11)	7101(2)	-967(5)	8183(3)	391(17)
P	7742,4(5)	2153(1)	8479,1(6)	212(3)
C1(1)	6835,4(5)	2754(1)	8837,5(6)	364(4)
C1(0)	4626,2(7)	4127(2)	2684,4(9)	666(6)
C1(01)	4998,9(6)	1640(1)	4050,3(7)	451(4)
C(0)	4787(3)	3696(5)	3790(3)	456(19)

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

TABELLE II

Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) von $[\text{Pr}_3\text{PCl}]^+ \cdot \text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$
(teilweise nur Bereiche angegeben)

a) Kation

P-Cl(1)	199,4(2)	C(3)-P-Cl(1)	105,7(1)
P-C(3)	180,5(3)	C(6)-P-Cl(1)	106,5(1)
P-C(6)	181,8(4)	C(9)-P-Cl(1)	106,0(2)
P-C(9)	180,3(3)	C(3)-P-C(6)	110,2(2)
C-C	152,5(7)-153,6(5)	C(3)-P-C(9)	110,1(1)
		C(6)-P-C(9)	117,5(2)
		C-C-P	110,8(2)-113,8(2)
		C-C-C	111,6(3)-113,3(3)

b) Anion

N-S(1)	159,1(3)	S(1)-N-S(2)	120,6(2)
N-S(2)	158,9(4)	N-S(1)-O(1)	106,3(2)
C(1)-S(1)	175,7(4)	N-S(1)-O(2)	113,6(2)
C(2)-S(2)	176,6(4)	N-S(2)-O(3)	113,8(1)
S-O	144,1(3)-144,4(3)	N-S(2)-O(4)	107,0(2)
		N-S(1)-C(1)	106,9(2)
		N-S(2)-C(2)	107,1(2)
		O(1)-S(1)-O(2)	116,0(2)
		O(3)-S(2)-O(4)	114,7(2)
		O-S-C	106,5(2)-107,3(2)

c) Dichlormethan

Cl(0)-C(0)	175,7(5)	Cl(0)-C(0)-Cl(01)	111,5(3)
Cl(01)-C(0)	177,7(4)		

aufgeführt. Abbildung 1 zeigt die Molekülstrukturen der Gitterbausteine. Die Kristallpackung (Abbildung 2) besteht aus diskreten Phosphonium-Kationen, Amid-Anionen und Dichlormethan-Molekülen. Das Lösemittel besetzt die Bereiche $x = 0, 0,50, 1, \dots$; die Anionen und Kationen bilden Schichten in den Bereichen $x = 0,25, 0,75, \dots$. Die kürzesten intermolekularen Abstände (außer zu Wasserstoffatomen) sind: C(0) ··· O(4) 323, C(9) ··· N 326, C(3) ··· O(1) 328 pm

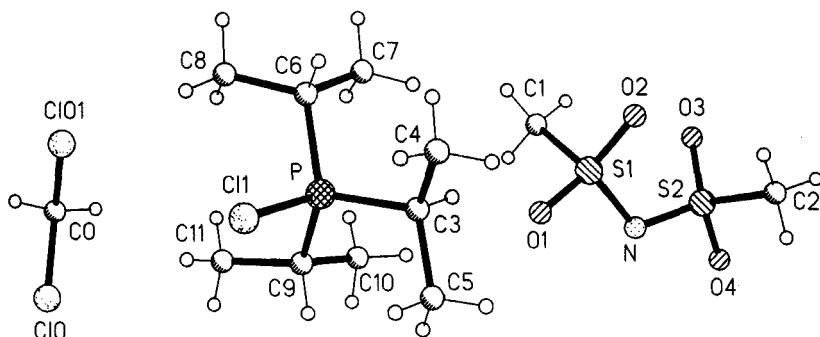


ABBILDUNG 1. Die asymmetrische Einheit von $2a \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ im Kristall. Radien sind willkürlich. Gegenüber den in Tabelle I aufgeführten Koordinaten ist das abgebildete Anion mit dem Operator $1 + x, y, z$, das Dichlormethan mit $1 - x, -y, 1 - z$ transformiert.

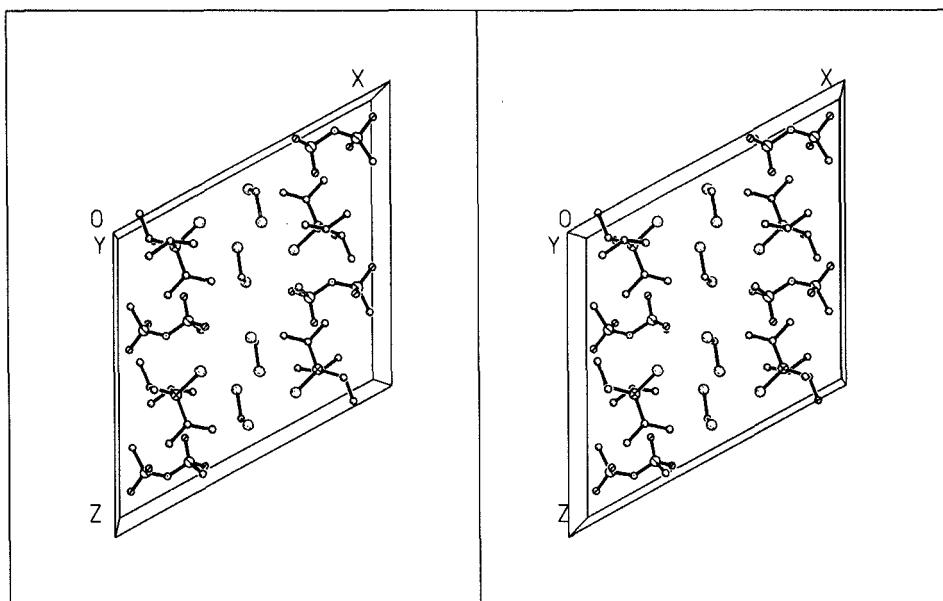


ABBILDUNG 2. Packungsbild von $2a \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (ohne H-Atome) entlang der b-Achse.

(Symmetrioperatoren des jeweils zweiten Atoms: $1 - x, 0,5 + y, 1,5 - z$; $1 - x, -y, 2 - z; 1 + x, y, z$). Der erstgenannte Abstand könnte einer Wasserstoffbrücke der Form $\text{Cl}_2\text{HC} - \text{H} \cdots \text{O}$ entsprechen, denn $\text{H} \cdots \text{O}$ beträgt 229 pm, $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ 167°.

Die Struktur des Dimesylamid-Anions weist keine Besonderheiten auf. Seine Bindungsparameter ähneln denen in der verwandten Verbindung $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+ - \text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2 \cdot \text{CHCl}_3$ ¹⁹ (Diskussion s. dort).

Unseres Wissens ist $[\text{Ph}_3\text{PCl}]^+$ das einzige Chlor(triorgano)phosphonium-Kation, dessen Festkörperstruktur bislang bekannt war. Es tritt als diskretes Kation in seinen Salzen mit den nachstehenden Gegenionen auf: Bis[cis-1,2-bis(trifluormethyl)ethen-1,2-dithiolato]aurat(III)²⁰; 5,5,5,5-Tetrachloro-1,4-diaza-2,3-di-

thia-5-rhena-cyclopentanid²¹; Hexachloromolybdat(IV).²² Für die Bindungsparameter des Phosphoratoms in diesen ionischen Festkörpern wurden die folgenden Bereiche beobachtet: P—Cl 197–200 pm, P—C 176–180 pm, Cl—P—C 107–111°, C—P—C 110–112°. Abgesehen von dem mit 117,5° relativ großen Winkel C(6)—P—C(9) stimmen die Bindungsparameter des Phosphoratoms im Kation von **2a** (Tabelle II) gut mit diesen Werten überein.

N-Mesyl-triphenoxyphosphinimid. Kristalldaten: $C_{19}H_{18}NO_5PS$, $M = 403,4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 974,7(3)$, $b = 2052,3(6)$, $c = 959,5(3)$ pm, $\beta = 98,820(14)$ °, $U = 1,8967(10)$ nm³, $Z = 4$, $D_{ber} = 1,413$ Mg m⁻³, $F(000) = 840$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71,069$ pm, $\mu = 0,275$ mm⁻¹, $T = 178$ K.

Tabelle III zeigt die Atomkoordinaten, Tabelle IV die Bindungsparameter, Abbildung 3 die Molekülstruktur und Abbildung 4 die Kristallpackung von $(\text{PhO})_3\text{PNSO}_2\text{Me}$ (**3a**). Die Struktur der verwandten Verbindung $\text{Ph}_3\text{PNSO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Me(p)}$ (**4**) ist bekannt.²³ Mit XPY-Winkeln im Bereich 101,7–119,4° ist die tetraedrische Koordinationsgeometrie des Phosphoratoms in **3a** stärker verzerrt als die in **4** (XPY-Bereich 105,2–115,2°). Die Bindungsparameter des PNS-Teilgerüsts

TABELLE III
Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter (pm²) von $(\text{PhO})_3\text{PNSO}_2\text{Me}$

	x	y	z	U(eq)*
P	2884.0(8)	4120.6(4)	2917.3(8)	286(3)
N	2377(3)	3414(1)	2623(2)	313(9)
S	1188.0(8)	3181.8(4)	1387.7(8)	313(3)
O(1)	409(2)	2671(1)	1920(2)	430(8)
O(2)	393(2)	3722(1)	728(2)	469(8)
O(3)	1958(2)	4609(1)	3607(2)	297(7)
O(4)	4251(2)	4120(1)	4013(2)	315(7)
O(5)	3131(2)	4481(1)	1539(2)	321(7)
C(1)	2123(4)	2838(2)	157(3)	492(14)
C(2)	1655(3)	4552(1)	5009(3)	264(10)
C(3)	1192(3)	3976(2)	5501(3)	357(12)
C(4)	879(3)	3963(2)	6871(4)	406(12)
C(5)	1028(3)	4518(2)	7694(3)	359(11)
C(6)	1460(3)	5088(2)	7151(3)	335(11)
C(7)	1788(3)	5113(2)	5801(3)	301(11)
C(8)	5421(3)	3712(1)	3986(3)	272(10)
C(9)	5895(3)	3555(2)	2750(3)	333(11)
C(10)	7126(3)	3204(2)	2834(3)	393(12)
C(11)	7842(3)	3022(2)	4117(4)	394(12)
C(12)	7332(3)	3179(2)	5343(3)	389(11)
C(13)	6113(3)	3526(2)	5285(3)	347(11)
C(14)	3512(3)	5143(1)	1447(3)	284(10)
C(15)	2489(3)	5594(2)	1008(3)	330(11)
C(16)	2868(3)	6233(2)	834(3)	370(12)
C(17)	4253(3)	6414(2)	1074(3)	367(12)
C(18)	5255(3)	5952(2)	1504(3)	379(12)
C(19)	4899(3)	5311(2)	1697(3)	347(11)

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

TABELLE IV
Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) von $(\text{PhO})_3\text{PNSO}_2\text{Me}$
(teilweise nur Bereiche angegeben)

P-N	154,4(3)	S-O(2)	144,3(2)
P-O(3)	156,2(2)	S-C(1)	174,7(4)
P-O(4)	156,6(2)	O(3)-C(2)	142,5(4)
P-O(5)	156,5(2)	O(4)-C(8)	141,9(3)
N-S	159,8(2)	O(5)-C(14)	141,6(4)
S-O(1)	143,4(2)	C-C	137,1(5)-139,4(5)
N-P-O(3)	119,4(1)	N-S-O(2)	112,1(1)
N-P-O(4)	109,7(1)	N-S-C(1)	103,1(2)
N-P-O(5)	112,0(1)	O(1)-S-O(2)	116,1(1)
O(3)-P-O(4)	101,7(1)	O(1)-S-C(1)	107,8(2)
O(3)-P-O(5)	103,2(1)	O(2)-S-C(1)	108,3(2)
O(4)-P-O(5)	110,0(1)	P-O-C	124,3(2)-126,2(2)
P-N-S	126,2(2)	O-C-C	115,5(3)-122,1(2)
N-S-O(1)	108,5(1)	C-C-C	118,1(3)-122,6(3)

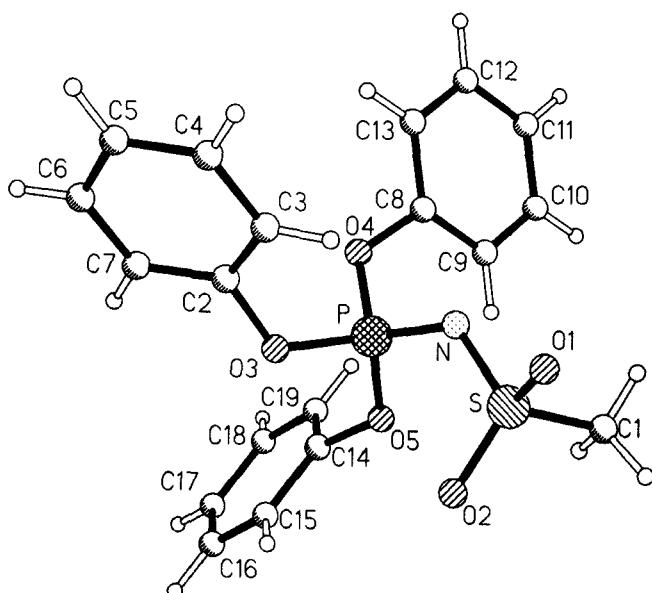


ABBILDUNG 3. Das Moleköl von **3a** im Kristall. Radien sind willkürlich.

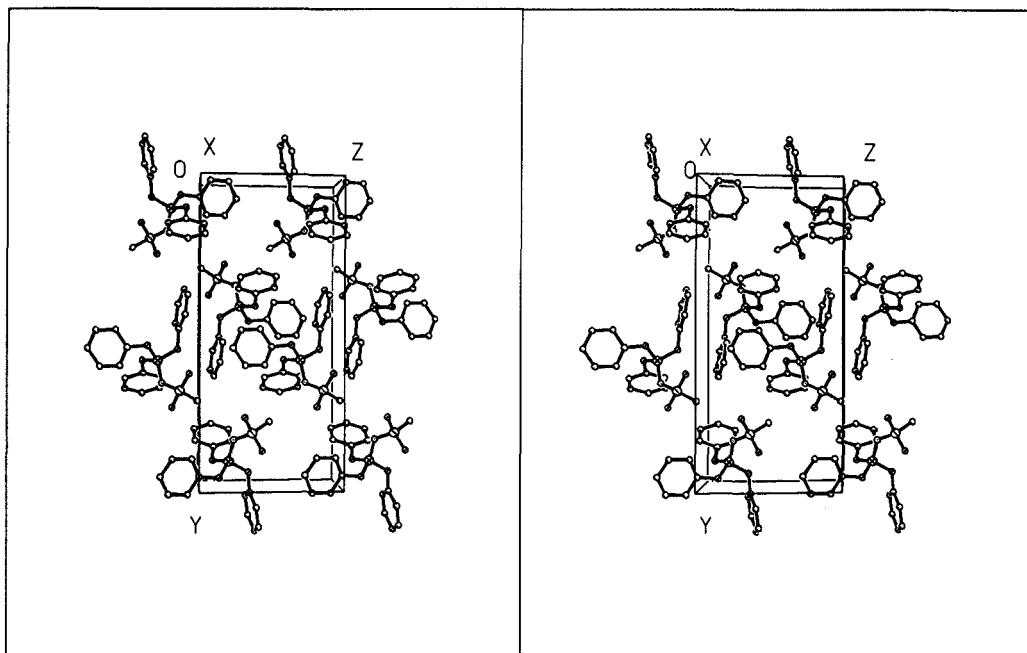


ABBILDUNG 4. Packungsbild von **3a** (ohne H-Atome) mit Blickrichtung entlang der **a**-Achse.

von **3a** entsprechen weitgehend denen von **4** und deuten auf (p-d) π -delokalisierte Elektronendichte im PNS-System hin²³ (Werte für **4** in Klammern): P—N 154,4(3) [157,9(4)], N—S 159,8(2) [158,6(4) pm], P—N—S 126,2(2) [126,4(2) $^\circ$]. Alle übrigen Bindungsabstände und -winkel von **3a** sind ohne besondere Auffälligkeiten.

EXPERIMENTELLES

Die Umsetzungen wurden in konventionellen Glasapparaturen in trockener Stickstoffatmosphäre sowie unter Ausschluß von Licht durchgeführt. Die Lösemittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und über Molekularsieb gelagert. ¹H-NMR: AC-200 der Firma Bruker (200 MHz), R 24 B der Firma Perkin-Elmer (60 MHz); ³¹P-NMR: AC-200 der Firma Bruker (81 MHz), JNMC 60 HL der Firma Jeol (24,3 MHz). Massenspektren: MAT 8430 der Firma Finnigan MAT. Schmelzpunkte: Bestimmungsgerät 530 der Firma Büchi. Die Elementaranalysen wurden in der analytischen Abteilung des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der TU Braunschweig durchgeführt.

Darstellung der Verbindungen

Chlor(triisopropyl)phosphonium-dimesylamid (2a). Eine Lösung von 5,61 g (27,0 mmol) **1** in 50 ml CH₂Cl₂ tropft man im Verlauf von 1 h bei 20°C zu 4,33 g (27,0 mmol) ³Pr₃P in 40 ml CH₂Cl₂. Nach 6 h wird das Lösemittel abgezogen, der Rückstand in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen, die Lösung bis zur gerade beginnenden Trübung mit Petrolether versetzt und bei –25°C zur Kristallisation belassen. Die abfiltrierten Kristalle des (1/1)-Addukts von **2a** mit Dichlormethan werden im Öl pumpenvakuum bei 20°C getrocknet und desolvatisiert. Wiederholungen der Umsetzung bei 0°C und bei 40°C (siedendes CH₂Cl₂) ergaben den gleichen farblosen Feststoff, Fp. 91°C; Ausbeute jeweils ca. 8 g (80%).

Elementaranalyse (%; ber. Werte in Klammern): C₁₁H₂₂ClNO₄PS₂ (367,89 g mol^{–1}); C 35,94 (35,91); H 7,71 (7,40); Cl 10,00 (9,64); N 3,76 (3,81); P 7,91 (8,42); S 17,47 (17,43). ¹H-NMR(CDCl₃/TMS): δ = 1,52 (dd, ³J_{HH} = 7,09 Hz, ³J_{PH} = 19,74 Hz; 18 H, CH₃—C); 3,37 (dsept; 3 H, Me₂CH); 2,96 (s; 6 H, CH₃—S). ³¹P-NMR(CDCl₃/TMS): δ = 119,76 (s). SIMS-Spektrum s. oben.

Tri(n-butyl)chlorophosphonium-dimesylamid (2b). 4,33 g (21,4 mmol) $^n\text{Bu}_3\text{P}$ werden in 60 ml CH_2Cl_2 bei 20°C vorgelegt und 4,44 g (21,4 mmol) **1** in 60 ml CH_2Cl_2 während 1 h zugetropft. Nach 3 h wird das Lösemittel abgezogen. Es bleiben 8,65 g (entsprechend 21 mmol **2b**) eines zähen farblosen Öls zurück, das sich beim Versuch einer Vakuumdestillation zersetzt und bei mehrfachen Versuchen mit CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , Et_2O und Petrolether sowie Mischungen dieser Lösemittel nicht kristallisiert werden konnte.

$\text{C}_{14}\text{H}_{33}\text{ClNO}_4\text{PS}_2$ (409,97 g mol $^{-1}$); Cl 8,45 (8,65%). $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3/\text{TMS})$: $\delta = 0,8\text{--}1,2/1,4\text{--}1,9/2,6\text{--}3,2$ (27 H, C_4H_9); 3,0 (s; 6 H, $\text{CH}_3\text{—S}$). $^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3/\text{TMP})$: $\delta = 106,4$ (s).

Chlor(triphenyl)phosphonium-dimesylamid (2c). Analog **2b** aus 5,35 g (20,4 mmol) Ph_3P in 30 ml CH_2Cl_2 und 4,23 g (20,4 mmol) **1** in 50 ml CH_2Cl_2 bei 0°C; Reaktionszeit 1 h. Rückstand nach Abziehen des Lösemittels: 9,70 g einer weißen Masse. Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ (1/1) ergab 5,00 g (Ausbeute 52%) farblosen, klebrigen Feststoff; Fp. 77°C.

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{ClNO}_4\text{PS}_2$ (469,95 g mol $^{-1}$); Cl 7,24 (7,54%). $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3/\text{TMS})$: $\delta = 7,4\text{--}7,9$ (15 H, C_{ar}H); 3,0 (s; 6 H, $\text{CH}_3\text{—S}$). $^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3/\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ ext.})$: $\delta = 63,0$ (s).

Reaktion von Trimethylphosphit mit N-Chlordimesylamin. Im Verlauf von 30 min wurde eine Lösung von 2,48 g (20,0 mmol) (MeO) $_3\text{P}$ in 30 ml CH_2Cl_2 zu einer Lösung von 4,15 g (20,0 mmol) **1** in 100 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 18 h wurden die flüchtigen Komponenten im Vakuum bei 50–60°C abgetrieben und in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle auskondensiert. Der zurückbleibende Feststoff wurde aus CH_2Cl_2 umkristallisiert und als *N*-Methyldimesylamin identifiziert: Farblose Kristalle, Ausbeute 3,38 g (90%); Fp. 113°C (Lit.²⁴ 115°C); $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{CN}/\text{TMS})$: $\delta = 3,24$ (s; 6 H, $\text{CH}_3\text{—S}$), 3,27 (s; 3 H, $\text{CH}_3\text{—N}$) (vgl. Lit.²⁴); Elementaranalyse zufriedenstellend. Durch fraktionierende Destillation der flüchtigen Komponenten wurde im Anschluß an das Dichlormethan reines *Dimethyl-chlorophosphat* erhalten: Farblose Flüssigkeit, Ausbeute 2,01 g (70%); Sdp. 72°C/13,3 hPa (Literatur²⁵ 70°C/10 Torr); $^{31}\text{P-NMR}(\text{rein}/\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ ext.})$: $\delta = 6,4$ (vgl. Lit.²⁵).

N-Mesyl-triphenoxypyrophosphinimid (3a). Man tropft 9,31 g (30,0 mmol) (PhO) $_3\text{P}$ in 30 ml CH_2Cl_2 zu 6,23 g (30,0 mmol) **1** in 120 ml CH_2Cl_2 , läßt 18 h reagieren, destilliert das Lösemittel und das entstandene Mesylchlorid im Vakuum ab, nimmt den festen Rückstand in wenig CH_2Cl_2 auf, versetzt bis zur beginnenden Trübung mit Petrolether und kristallisiert das Produkt bei –25°C aus. Farblose Kristalle, Fp. 87°C (Literatur^{17,18} 89,5 bzw. 90–92°C); Ausbeute 9,87 g (82%).

Elementaranalyse (%), ber. Werte in Klammern): $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NO}_5\text{PS}$ (403,40 g mol $^{-1}$); C 56,83 (56,57); H 4,58 (4,50); N 3,42 (3,47); S 8,15 (7,95). $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{CN}/\text{TMS})$: $\delta = 2,71$ (s; 3 H, CH_3); 7,06–7,42 (15 H, C_{ar}H). $^{31}\text{P-NMR}(\text{CD}_3\text{CN}/\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ ext.})$: $\delta = -18,79$ (s).

N-Mesyl-trichlorophosphinimid (3b). Zu 7,83 g (57,0 mmol) PCl_3 in 30 ml CHCl_3 tropfte man bei 20°C im Verlauf von 1 h eine Lösung von 11,84 g (57,0 mmol) **1** in 100 ml CH_2Cl_2 . Nach Zugabe der ersten Anteile **1** begann sich **3b** in exothermer Reaktion als farbloser Festkörper auszuscheiden. Nach 12 h wurden die Lösemittel bei Raumtemperatur und verminderter Druck abgezogen. Es blieb eine ölige gelbe, mit weißem Feststoff vermischte Flüssigkeit zurück. Fraktionierende Destillation ergab als erste Fraktion *Mesylchlorid*, Sdp. 25°C/0,05 hPa; charakteristischer Geruch; $^1\text{H-NMR}(\text{rein}/\text{TMS})$: $\delta = 3,7$ (s); n_D^{20} 1,4519 (Lit.²⁶ 1,4525). Die zweite Fraktion war **3b**, Sdp. 115°C/0,05 hPa; klare Flüssigkeit erstarnte zu einem farblosen Festkörper, Fp. 43°C (Lit.¹⁶ 47–50°C); Ausbeute 8,06 g (61%). Elementaranalyse (%), ber. Werte in Klammern): $\text{CH}_3\text{Cl}_3\text{NO}_5\text{PS}$ (230,44 g mol $^{-1}$); C 5,15 (5,21); H 1,33 (1,31); Cl 46,73 (46,16); N 6,01 (6,08); P 13,42 (13,44); S 14,04 (13,92). $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{CN}/\text{TMS})$: $\delta = 3,05$ (d, $^4J_{\text{PH}} = 5$ Hz; $\text{CH}_3\text{—S}$). $^{31}\text{P-NMR}(\text{CD}_3\text{CN}/\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ ext.})$: $\delta = 5,25$ (s). MS(EI): $m/z = 229/231/233/235$ (M^+ , 3%); 214/216/218/220 ($\text{M}^+ \text{—CH}_3$, 16%); 79 (MeSO_2^+ , 100%). Unter schonenderen Bedingungen wird das gleiche Produkt **3b** erhalten: Reaktionstemperatur –30°C; 6 h; Abfiltrieren des ausgefallenen **3b** bei Raumtemperatur.

Röntgenstrukturanalysen

Chlor(triisopropyl)phosphonium-dimesylamid · CH_2Cl_2 . Datensammlung und -reduktion: Eine farblose Tafel ca. $1,2 \times 0,6 \times 0,1$ mm wurde unter Inertöl auf einen Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens-R3 mit LT-2-Tiefen temperaturzusatz). Im 2θ -Bereich 6–50° wurden mit monochromatisierter Mo-K α -Strahlung 5964 Intensitäten gemessen [3707 unabhängig, R_{int} 0,026, $2637 > 4\sigma(F)$]. Die Orientierungsmatrix wurde aus Diffraktometerwinkel von 50 Reflexen im 2θ -Bereich 20–25° verfeinert.

Strukturlösung und -verfeinerung: Es wurde das Programmsystem “Siemens SHELLXTL PLUS” verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert. H-Atome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt. Der endgültige R -Wert betrug 0,040 mit wR 0,044. Das

Gewichtsschema war $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,0003 F^2$; 232 Parameter; $S = 1,4$; max. $\Delta/\sigma = 0,001$; max. $\Delta\rho = 0,41 \cdot 10^{-6}$ e pm⁻³.

N-Mesyl-triphenoxypyrophosphinimid. Die Strukturbestimmung erfolgte wie oben, mit folgenden Unterschieden: Kristallgröße 0,35 × 0,35 × 0,25 mm, 3644 Reflexe, 3327 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0,019$), 2180 beobachtet. $R = 0,039$, $wR = 0,039$, 247 Parameter, $S = 1,3$; max. $\Delta\rho = 0,22 \cdot 10^{-6}$ e pm⁻³.

Weitere Einzelheiten der Röntgenstrukturanalysen (H-Atom-Koordinaten, vollständige Bindungs-längen und -winkel, Thermalparameter, Strukturfaktoren) wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt und können dort unter Angabe des vollständigen Literaturzitats sowie der Hinterlegungsnummer CSD 55241 angefordert werden.

DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sachmitteln.

LITERATUR

1. Teil XXVII: A. Blaschette, A. Michalides und P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
2. E. Schulte-Körne, *Dissertation*, TU Braunschweig 1989.
3. D. Koch und A. Blaschette, *Z. anorg. allg. Chem.*, **454**, 5 (1979).
4. M. Nägeke, *Dissertation* (in Vorbereitung), TU Braunschweig.
5. Übersichten: a) J. Gloede, *Z. Chem.*, **28**, 352 (1988); b) H. R. Hudson, *Top. Phosphorus Chem.*, **11**, 339 (1983); c) B. Miller, *ibid.*, **2**, 133 (1965).
6. P. Müller und M. P. Nguyen Thi, *Helv. Chim. Acta*, **62**, 1485 (1979).
7. Über FAB-Massenspektren von Phosphonium-Salzen vgl. C. S. Creaser, S. Crosland, H. R. Hudson, A. Kow, L. Powrozyk und O. O. Shode, *Org. Mass Spectrom.*, **23**, 148 (1988) und dort zitierte Literatur.
8. K. B. Dillon und J. Lincoln, *Polyhedron*, **8**, 1445 (1989) und dort zitierte Literatur (Referenzen 2, 7–18).
9. G. Arens, W. Sundermeyer und H. Pritzkow, *Chem. Ber.*, **119**, 3631 (1986).
10. G. A. Wiley und W. R. Stine, *Tetrahedron Lett.*, 2321 (1967).
11. P. G. Jones, M. Nägeke und A. Blaschette, Veröffentlichung in Vorbereitung.
12. E. Hobbs, D. E. C. Corbridge und B. Raistrick, *Acta Crystallogr.*, **6**, 621 (1953); D. W. J. Cruickshank, *J. Chem. Soc.*, 5486 (1961).
13. Referenz 5a und dort zitierte Literatur.
14. Referenz 5b und dort zitierte Literatur.
15. M. Bermann, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **14**, 1 (1972) und dort zitierte Literatur.
16. A. V. Kirsanov und N. L. Egorova, *Zh. Obshch. Khim.*, **25**, 187 (1955); *C. A.*, **50**, 1647 (1956).
17. J. Goerdeler und H. Ullmann, *Chem. Ber.*, **94**, 1067 (1961).
18. A. V. Kirsanov und N. L. Egorova, *Zh. Obshch. Khim.*, **28**, 1052 (1958); *C. A.*, **52**, 18290 (1958).
19. H. Preut, R. Rüther, F. Huber und A. Blaschette, *Acta Crystallogr.*, **C 45**, 1006 (1989).
20. J. H. Enemark und J. H. Ibers, *Inorg. Chem.*, **7**, 2636 (1968).
21. W. Hiller, J. Mohyla, J. Strähle, H. G. Hauck und K. Dehnicke, *Z. anorg. allg. Chem.*, **514**, 72 (1984).
22. R. L. Richards, C. Shortman, D. C. Povey und G. W. Smith, *Acta Crystallogr.*, **C 43**, 2309 (1987).
23. A. F. Cameron, N. J. Hair und D. G. Morris, *Acta Crystallogr.*, **B 30**, 221 (1974).
24. A. Blaschette, G. Seurig und E. Wieland, *Z. anorg. allg. Chem.*, **506**, 87 (1983).
25. G. M. Kosolapoff und L. Maier (ed.), *Organic Phosphorus Compounds*, (Wiley-Interscience, New York, 1973) Vol. 6, p. 501.
26. A. Simon, H. Kriegsmann und H. Dutz, *Chem. Ber.*, **89**, 1883 (1956).