

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>

### ORGANOPHOSPHORVERBINDUNGEN MIT TERTIÄREN ALKYL SUBSTITUENTEN: SYNTHESE UND $^{31}\text{P}$ -NMR-SPEKTROSKOPISCHER VERGLEICH 1-ADAMANTYL- UND 'BUTYL-SUBSTITUIERTER PHOSPHORVERBINDUNGEN

Jens R. Goerlich<sup>a</sup>; Jörn-volker Weiss<sup>a</sup>; Peter G. Jones<sup>a</sup>; Reinhard Schmutzler<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig, Deutschland

**To cite this Article** Goerlich, Jens R. , Weiss, Jörn-volker , Jones, Peter G. and Schmutzler, Reinhard(1992) 'ORGANOPHOSPHORVERBINDUNGEN MIT TERTIÄREN ALKYL SUBSTITUENTEN: SYNTHESE UND  $^{31}\text{P}$ -NMR-SPEKTROSKOPISCHER VERGLEICH 1-ADAMANTYL- UND 'BUTYL-SUBSTITUIERTER PHOSPHORVERBINDUNGEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 66: 1, 223 — 243

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509208038351

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208038351>

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.

# ORGANOPHOSPHORVERBINDUNGEN MIT TERTIÄREN ALKYLSUBSTITUENTEN: SYNTHESE UND $^{31}\text{P}$ -NMR-SPEKTROSKOPISCHER VERGLEICH 1-ADAMANTYL- UND $t$ -BUTYL-SUBSTITUIERTER PHOSPHORVERBINDUNGEN

JENS R. GOERLICH, JÖRN-VOLKER WEISS, PETER G. JONES und  
REINHARD SCHMUTZLER

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

(Received August 21, 1991)

The synthesis of a range of phosphorus-halogen compounds is described in which tri-, tetra- or penta-coordinate phosphorus is linked to a 1-adamantyl or a tert-butyl group. The synthetic work has concentrated on phosphorus-fluorine compounds. The first synthesis of a palladium(II)-fluorophosphine-complex is described. Analogous 1-adamantyl and tert-butyl-phosphorus-compounds are compared with regard to their  $^{31}\text{P}$  n.m.r. parameters. Single crystal X-ray analysis was used to confirm the structures of *cis*-(1-AdPF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> **6a** [ $P2_1/c$ ,  $a = 1491.3(4)$ ,  $b = 1298.5(3)$ ,  $c = 1240.3(4)$  pm,  $\beta = 108.86(2)^\circ$ ,  $T = -95^\circ\text{C}$ ,  $R = 0.029$ ] and *cis*-( $t$ -BuPF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> **6b** [ $P1$ ,  $a = 874.5(5)$ ,  $b = 965.5(6)$ ,  $c = 1070.3(7)$  pm,  $\alpha = 100.12(3)$ ,  $\beta = 107.96(4)$ ,  $\gamma = 100.61(3)^\circ$ ,  $R = 0.032$ ]. Both complexes display approximate twofold symmetry. The bonds at platinum are short [Pt—P 218.3 – 219.3 pm; Pt—Cl 232.2 – 233.8 pm].

**Key words:** 1-Adamantyl phosphorus compounds; phosphorus fluorine compounds; difluorophosphine palladium (II) and platinum (II) complex, NMR; Röntgen structure

## EINLEITUNG

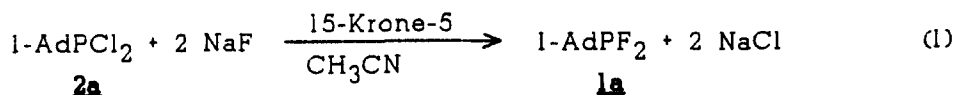
Bis auf  $t$ -butyl-substituierte Organophosphorverbindungen sind in der Literatur Verbindungen, in denen tertiäre Alkylsubstituenten an Phosphor gebunden sind, bislang wenig beschrieben worden. Somit erschien es von Interesse, 1-adamantylsubstituierte Phosphorverbindungen zu synthetisieren, NMR-spektroskopisch zu untersuchen und die ermittelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter mit denen strukturanaloger  $t$ -Butyl-Verbindungen zu vergleichen. Obwohl 1-adamantylsubstituierte Phosphorverbindungen bereits vor über zwanzig Jahren beschrieben worden sind,<sup>1</sup> ist erst in jüngerer Zeit vermehrt über diesen Verbindungstyp berichtet worden.<sup>2a–g</sup> Die uns besonders interessierenden Phosphor-Fluor-Verbindungen dieses Typs sind bislang kaum beschrieben worden.

## SYNTHETISCHE UNTERSUCHUNGEN

1-Adamantylphosphin und 1-Adamantylchlorphosphin **2a** als Vorstufen zur Synthese weiterer 1-adamantylsubstituierter Phosphor(III)-Verbindungen sind in literaturbekannter Weise durch Reduktion von 1-Adamantylphosphonsäuredichlorid **10a**

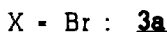
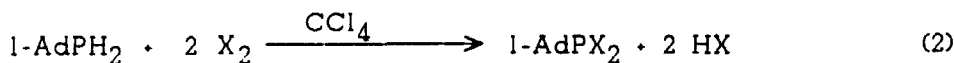
mit Lithiumalanat<sup>1</sup> bzw. durch Entschwefelung von 1-Adamantylthiophosphonsäuredichlorid **11a** mit Triphenylphosphin zugänglich.<sup>3</sup>

Die Umsetzung von **2a** mit Natriumfluorid in siedendem Acetonitril unter Zusatz des Kronenethers 15-Krone-5 liefert 1-Adamantyldifluorosphin **1a** in 69%iger Ausbeute:



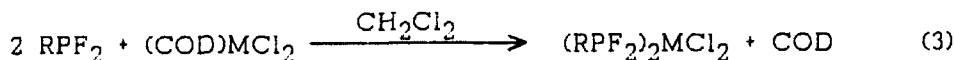
Wie 'Butyldifluorosphin **1b**<sup>4</sup> zeigt auch 1-Adamantyldifluorosphin **1a** keine Neigung zur Disproportionierung in 1-Adamantyltetrafluorosphoran und Cyclopolyposphine, wie es von anderen alkyl- oder arylsubstituierten Vertretern dieser Stoffklasse bekannt ist.<sup>5a,b</sup>

Durch Umsetzung von 1-Adamantylphosphin mit elementarem Brom bzw. Iod im Molverhältnis 1:2 in siedendem Tetrachlormethan erhält man die entsprechenden Dihalogensphosphine in 84% bzw. 67% Ausbeute.<sup>6a-c</sup>

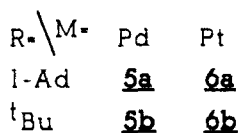


Da Difluorosphosphine als potentielle Komplexliganden bekannt sind<sup>7</sup> und NMR- und Strukturparameter des Platinkomplexes ('BuPF<sub>2</sub>)PtCl<sub>2</sub> **6b** bereits beschrieben wurden,<sup>8a,b</sup> erschien es sinnvoll, weitere Metallkomplexe des Typs (RPF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub> mit M = Pd, Pt zu synthetisieren. Dies geschah durch Umsetzung der jeweiligen 1,5-Cyclooctadien-Metallkomplexe mit den entsprechenden Difluorosphinen, wobei die deutlich exotherme Reaktion bei der Synthese des 'Butyldifluorosphin-Palladiumkomplexes auffiel.

Mit den Verbindungen **5a** und **5b** konnten die ersten Difluorosphin-Palladiumkomplexe dargestellt werden.

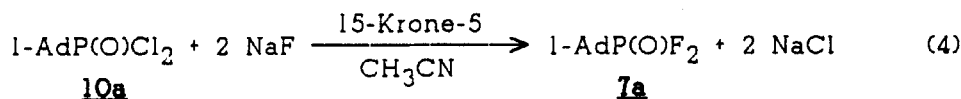


COD = 1,5-Cyclooctadien

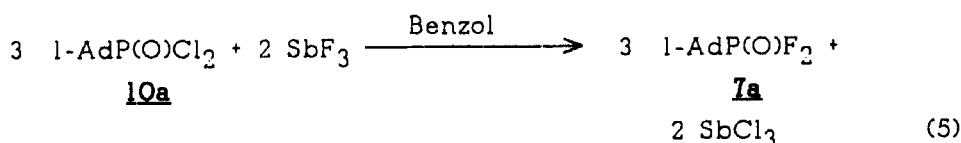


Die für die Verbindungen **6a** und **6b**<sup>8b</sup> durchgeführten Einkristallröntgenstrukturuntersuchungen eröffnen die Möglichkeit, die Verhältnisse im festen Zustand zu studieren, wobei eine unterschiedliche Raumerfüllung der 1-Adamantylgruppe im Vergleich zu jener der 'Butylgruppe an der Veränderung der Strukturparameter erkennbar sein sollte.

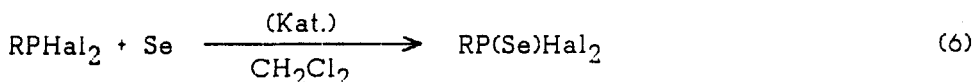
1-Adamantylphosphonsäuredifluorid **7a** läßt sich in guter Ausbeute durch Umsetzung von 1-Adamantylphosphonsäuredichlorid **10a** mit Natriumfluorid in siedendem Acetonitril unter Zusatz des Kronenethers 15-Krone-5 darstellen:



Ein alternativer Zugang zu 1-Adamantylphosphonsäuredifluorid **7a** ist durch die Umsetzung von 1-Adamantylphosphonsäuredichlorid **10a** mit Antimontrifluorid gegeben:



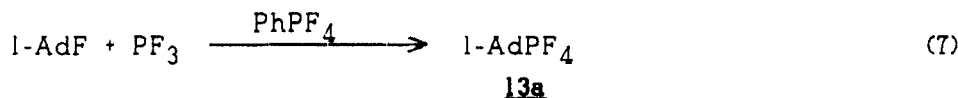
1-Adamantylthiophosphonsäuredifluorid **8a** ist durch Fluorierung von 1-Adamantylthiophosphonsäuredichlorid **11a** mit Natriumfluorid analog Gl. (4) zugänglich. Bemerkenswert ist die Reaktionsträgheit von **11a**, die ein 17-tägiges Erhitzen mit Natriumfluorid unter Rückfluß nötig machte, um in 56%iger Ausbeute **8a** zu erhalten. Bei der Gl. (5) analogen Umsetzung von 1-Adamantylthiophosphonsäuredichlorid **11a** mit Antimontrifluorid in Benzol zeigte das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum neben mehreren Nebenprodukten nur Spuren der gewünschten Verbindung **8a**. Selenophosphonsäuredihalogenide wurden durch Umsetzung der entsprechenden Dihalogenphosphine mit elementarem Selen in Dichlormethan, zum Teil unter Katalyse mit Lewissäuren, erhalten<sup>9a,b</sup>:



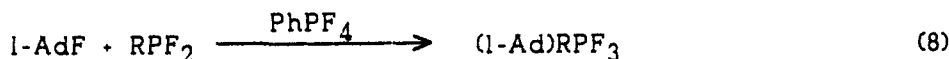
	R	Hal	Kat
<b>9a</b>	1-Ad	F	PhPF <sub>4</sub>
<b>9b</b>	<sup>t</sup> Bu	F	—
<b>12a</b>	1-Ad	Cl	SnCl <sub>4</sub>
<b>12b</b>	<sup>t</sup> Bu	Cl	—

Auffällig war dabei die deutliche Wärmetönung, die bei der Synthese der <sup>t</sup>Bu-tylderivate **9b** und **12b** auftrat. Bei der Darstellung der entsprechenden 1-adamantylsubstituierten Verbindungen wurde dies nicht beobachtet.

Die Darstellung von 1-Adamantyltetrafluorophosphoran **13a** durch oxidative Addition von 1-Adamantylfluorid an PF<sub>3</sub> unter Katalyse durch die Lewissäure PhPF<sub>4</sub> ist von uns beschrieben worden<sup>10a</sup>:



Die Umsetzungen von 1-Adamantyldifluorphosphin **1a** bzw. <sup>t</sup>Butyldifluorphosphin **1b** mit 1-Adamantylfluorid führten in Analogie zu Gl. (7) in guten Ausbeuten zu den Phosphoranen **14a** und **15**:



R- 1-Ad : **14a**

R- <sup>t</sup>Bu : **15**

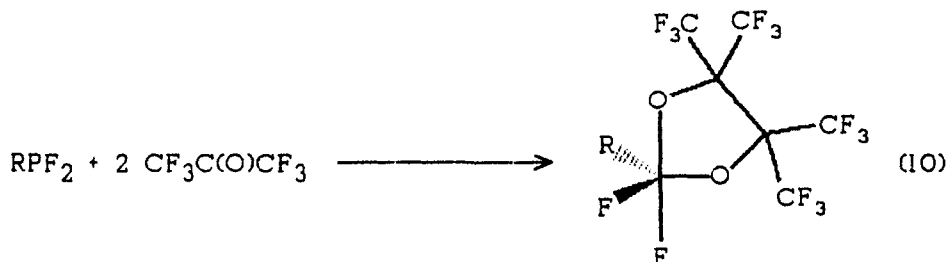
Dagegen nahm die Umsetzung von <sup>t</sup>Butylfluorid mit PF<sub>3</sub> unter gleichen Reaktionsbedingungen einen grundsätzlich anderen Verlauf. Vermutlich kommt es im ersten Reaktionsschritt unter dem Einfluß der Lewisäure PhPF<sub>4</sub> zur Fluorwasserstoffabspaltung aus <sup>t</sup>Butylfluorid unter Bildung von Isobuten, dem sich die Trimerisierung zu Triisobuten anschließt<sup>11</sup>:



Bei der Umsetzung von Methylidifluorphosphin mit 1-Adamantylfluorid hingegen wurde lediglich die Disproportionierung des MePF<sub>2</sub> zu MePF<sub>4</sub> und (MeP)<sub>5</sub> beobachtet,<sup>5b</sup> ohne daß das erwartete Produkt (1-Ad)MePF<sub>3</sub> erhalten werden konnte. Auch die Umsetzung von Phosphortrifluorid mit Benzoylfluorid lieferte nicht das erwartete Additionsprodukt,<sup>10b</sup> die eingesetzten Edukte wurden unverändert zurückgewonnen.

Die Umsetzung der Tetrafluorophosphorane **13a** und **13b** mit Bis(trimethylsilyl)brenzcatechin und N,O-Bis(trimethylsilyl)o-aminophenol ist bereits an anderer Stelle beschrieben worden.<sup>12a,b</sup>

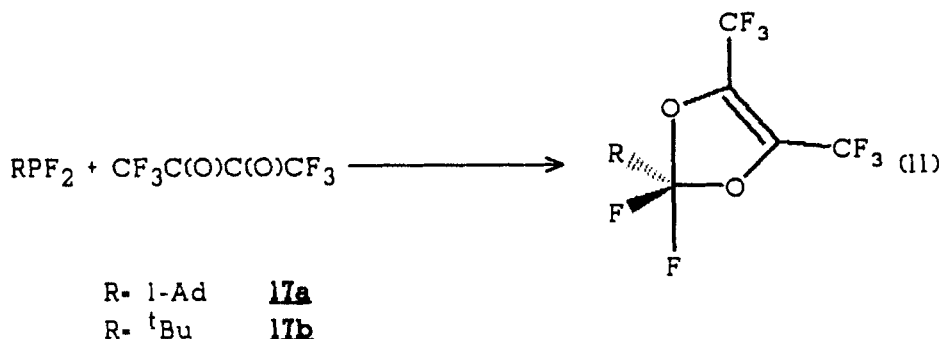
Die oxidative Addition von Hexafluoracetone an Verbindungen des dreiwertigen Phosphors ist eine gebräuchliche Methode zur Darstellung perfluorpinakoly substituierte Phosphorane.<sup>13a-d</sup> Entsprechend der in der Literatur beschriebenen Umsetzung von <sup>t</sup>Butyldifluorphosphin **1b** mit zwei Molekülen Hexafluoracetone,<sup>13b</sup> liefert auch die analoge Reaktion von 1-Adamantyldifluorphosphin **1a** mit Hexafluoracetone das erwartete Additionsprodukt **16a**:



R- 1-Ad : **16a**

R- <sup>t</sup>Bu : **16b**

Auch mit Perfluorbiacetyl reagieren Phosphor(III)-Verbindungen unter oxidativer Addition zu monocyclischen, ein ungesättigtes Ringsystem enthaltenden Phosphoranen.<sup>14a,b</sup> Sowohl 1-Adamantyldifluorphosphin **1a** als auch *t*-Butyldifluorphosphin **1b** lieferten bei dieser Reaktion die erwarteten Produkte **17a** und **17b**:



## NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

In den folgenden Tabellen sind chemische Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz angegeben.

### <sup>31</sup>P-NMR-Untersuchungen

Die Ergebnisse der <sup>31</sup>P-NMR-Untersuchungen an 1-adamantylsubstituierten Dihalogenphosphinen sowie einen Vergleich mit Daten analog substituierter *t*-Butylverbindungen zeigt Tabelle I.

Die  $\delta_P$ -Werte der aufgeführten 1-Adamantylverbindungen liegen in dem für die jeweilige Verbindungsklasse zu erwartenden Bereich.<sup>15</sup> Sie unterscheiden sich von denen analoger *t*-Butylverbindungen jeweils nur um wenige ppm, wobei im Ver-

TABELLE I  
<sup>31</sup>P-NMR-Daten von Verbindungen des Typs  $\text{RPF}_2$  mit R = 1-Ad,  
*t*Bu und X = F, Cl, Br, I

X -		R- 1-Ad	R- <i>t</i> Bu	$\Delta\delta_P^a$
F	$\delta_P$	<b>1a</b> 223.7	<b>1b</b> 231.2	-7.5
	$^1J(\text{P-F})$	1179	1184	
Cl	$\delta_P$	<b>2a</b> 192.2	<b>2b</b> 198.6	-6.4
Br	$\delta_P$	<b>3a</b> 196.3	<b>3b</b> 203.8	-7.5
I	$\delta_P$	<b>4a</b> 159.0	<b>4b</b> 166.0	-7.0

<sup>a</sup>  $\Delta\delta_P = \delta_P(\text{1-Adamantylverbindung}) - \delta_P(\text{tButylverbindung})$

gleich zu diesen die Resonanzsignale der 1-Adamantylverbindungen durchweg um etwa 7 ppm hochfeldverschoben sind. Auch die für die Verbindungen **1a** und **1b** ermittelten Kopplungskonstanten  $^1J(\text{P-F})$  unterscheiden sich um lediglich 4 Hz voneinander. Die Phosphoratome in den Verbindungen **4a** und **4b** sind im Vergleich zu denen strukturgleicher Chlor- und Bromverbindungen deutlich abgeschirmt. Dies ist auf den bei Elementen höherer Perioden häufig zu beobachtenden Schweratomeffekt zurückzuführen.<sup>21b</sup>

In Tabelle II sind die Ergebnisse der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Untersuchungen an Palladium(II)- und Platin(II)Komplexen der Difluorophosphine **1a** und **1b** aufgeführt.

Die  $\delta_{\text{P}}$ -Werte der Metallkomplexe und der freien Liganden unterscheiden sich signifikant voneinander. So sind die Signale der Palladiumkomplexe **5a** und **5b** um ca. 30 ppm, die der Platinkomplexe **6a** und **6b** um ca. 65 ppm gegenüber jenen der freien Difluorophosphine **1a** und **1b** zu hohem Feld verschoben, wobei die Resonanzen der 1-adamantylsubstituierten Verbindungen stets bei geringfügig höherem Feld zu beobachten sind und  $\Delta\delta_{\text{P}}$  nahezu konstant ist. Die für die Komplexe ermittelten Phosphor-Fluor-Kopplungskonstanten sind als Summe von  $^1J(\text{P-F})$  und  $^3J(\text{P-F})$  aufzufassen,<sup>16</sup> die Größe von  $^1J(\text{Pt-P})$  bei den Verbindungen **6a** und **6b** weist auf eine cis-Anordnung der Liganden in diesen quadratisch-planaren Komplexen hin.<sup>7,17a,b</sup> Im Hinblick auf die gleiche verwendete Synthesemethode ist auch für die Palladiumkomplexe **5a** und **5b** die gleiche Struktur zu vermuten. Die geringere Abschirmung der Phosphoratome der Liganden in den Palladiumverbindungen **5a** und **5b** im Vergleich zu den analogen Platinverbindungen **6a** und **6b** läßt sich durch die geringere Anzahl der den Palladiumkern umgebenden Elektronen und dessen dadurch bedingte geringere abschirmende Wirkung erklären.

Tabelle III zeigt die Ergebnisse der  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen an 1-adamantyl- bzw. <sup>t</sup>butylsubstituierten Phosphonsäure-, Thiophosphonsäure- und Selenophosphonsäurehalogeniden.

Auch bei den in Tabelle III aufgeführten Verbindungen treten nur geringe, maximal 5.3 ppm große Verschiebungsdifferenzen  $\Delta\delta_{\text{P}}$  zwischen analogen 1-ada-

TABELLE II  
 $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten des 1-Adamantyl difluorphosphins **1a**, des  
<sup>t</sup>Butyldifluorphosphins **1b** sowie ihrer cis-Palladium(II)- und Platin(II)-  
Komplexe

		R - 1-Ad	R - <sup>t</sup> Bu	$\Delta\delta_{\text{P}}^{\text{a}}$
$\text{RPF}_2$	$\delta_{\text{P}}$	<b>1a</b> 223.7	<b>1b</b> 231.2	
	$^1J(\text{P-F})$	1179	1184	-7.5
$(\text{RPF}_2)_2\text{PdCl}_2$	$\delta_{\text{P}}$	<b>5a</b> 192.1	<b>5b</b> 198.1	
	$^1J(\text{P-F})^{\text{b}}$	1184	1188	-6.0
$(\text{RPF}_2)_2\text{PtCl}_2$	$\delta_{\text{P}}$		166.4	
	$^1J(\text{P-F})^{\text{b}}$	<b>6a</b> 1159	<b>6b</b> 1159	-6.3
	$^1J(\text{Pt-P})$	4715	4716	

<sup>a</sup>  $\Delta\delta_{\text{P}} = \delta_{\text{P}}(\text{1-Adamantylverbindung}) - \delta_{\text{P}}(\text{{}^t\text{Butylverbindung}})$

<sup>b</sup>  $|J(\text{P-F})| = |^1J(\text{P-F}) + ^3J(\text{P-F})|$

TABELLE III

<sup>31</sup>P-NMR-Daten von Verbindungen des Typs RP(E)X<sub>2</sub> mit R = 1-Ad, <sup>t</sup>Bu, E = O, S, Se und X = F, Cl

		R - 1-Ad	R - <sup>t</sup> Bu	Δδ <sub>P</sub> <sup>a</sup>
RP(O)F <sub>2</sub>	δ <sub>P</sub>	26.8	31.8	
	<sup>1</sup> J(P-F)	<b>7a</b> 1175	<b>7b</b> 1178	-5.0
RP(S)F <sub>2</sub>	δ <sub>P</sub>	114.8	118.3	
	<sup>1</sup> J(P-F)	<b>8a</b> 1198	<b>8b</b> 1209	-3.5
RP(Se)F <sub>2</sub>	δ <sub>P</sub>	129.9	133.3	
	<sup>1</sup> J(P-F)	<b>9a</b> 1234	<b>9b</b> 1234	-3.4
	<sup>1</sup> J(Se-P)	b	1028	
RP(O)Cl <sub>2</sub>	δ <sub>P</sub>	<b>10a</b> 65.7	<b>10b</b> 65.6	+0.1
RP(S)Cl <sub>2</sub>	δ <sub>P</sub>	<b>11a</b> 116.3	<b>11b</b> 121.6	-5.3
RP(Se)Cl <sub>2</sub>	δ <sub>P</sub>	105.5	106.3	
	<sup>1</sup> J(Se-P)	<b>12a</b> 910	<b>12b</b> 915	-0.8

<sup>a</sup> Δδ<sub>P</sub> = δ<sub>P</sub>(1-Adamantylverbindung) - δ<sub>P</sub>(<sup>t</sup>Butylverbindung)

<sup>b</sup> wegen zu kurzer Meßdauer nicht beobachtet

mantyl- und <sup>t</sup>butylsubstituierten Verbindungen auf. In der Regel scheint die Substitution durch einen 1-Adamantylrest zu einer geringfügig stärkeren Abschirmung des jeweiligen Phosphoratoms zu führen. Eine Ausnahme macht das Verbindungspaar **10a/10b**, wobei allerdings die Genauigkeit des δ<sub>P</sub>-Werts für **10b** fraglich ist. Auch an den aufgeführten Kopplungskonstanten <sup>1</sup>J(P-F) läßt sich kaum ein Einfluß der Substitution erkennen. Auffällig ist die mit der Zunahme von <sup>1</sup>J(P-F) einhergehende zunehmende Entschirmung der jeweiligen Phosphoratome bei abnehmender Elektronegativität des Substituenten E in den Verbindungspaaren **7a/7b**, **8a/8b** und **9a/9b**. Die für die Selenophosphonsäurederivate **9b**, **12a** und **12b** beobachteten Kopplungskonstanten <sup>1</sup>J(Se-P) liegen in dem für derartige Verbindungen zu erwartenden Bereich.<sup>9b,15</sup>

In Tabelle IV sind die Ergebnisse der <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen an 1-adamantyl- und <sup>t</sup>butylsubstituierten Fluorphosphoranen aufgeführt.

Auch im Fall der obigen Fluorphosphorane zeigt sich, daß die 1-adamantylsubstituierten Vertreter bei geringfügig höherem Feld absorbieren als die analogen <sup>t</sup>butylsubstituierten Verbindungen. Lediglich im Fall der Trifluorphosphorane **14a** und **14b** ist eine größere Verschiebungsdifferenz Δδ<sub>P</sub> zu beobachten. Chemische Verschiebungen δ<sub>P</sub> und Phosphor-Fluor-Kopplungskonstanten liegen jeweils in dem für diesen Verbindungstyp zu erwartenden Bereich.<sup>4,15</sup> Die Werte für <sup>1</sup>J(P-F) unterscheiden sich für analoge 1-adamantyl- und <sup>t</sup>butylsubstituierte Verbindungen um maximal 21 Hz. Lediglich für die Trifluorphosphorane **14a**, **14b** und **15** ist schon bei Raumtemperatur ein "Einfrieren" der Pseudorotation zu beobachten, wie an dem Auftreten von unterschiedlichen Kopplungskonstanten <sup>1</sup>J(P-F)<sub>ax</sub> und <sup>1</sup>J(P-F)<sub>eq</sub> im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum erkennbar ist.<sup>18</sup> Gleiches wird trotz des sperrigen 1-Ada-



TABELLE IV  
<sup>31</sup>P-NMR-Daten 1-adamantyl- und <sup>t</sup>butylsubstituierter  
 Fluorophosphorane

		R - 1-Ad	R - <sup>t</sup> Bu	Δδ <sub>P</sub> <sup>a</sup>
RPF <sub>4</sub>	δ <sub>P</sub>			
	<sup>1</sup> J(P-F)	<b>13a</b> -35.6	<b>13b</b> -32.4	-3.2
R <sub>2</sub> PF <sub>3</sub> <sup>b</sup>	δ <sub>P</sub>	-12.0	1.4	
	<sup>1</sup> J(P-F) <sub>ax</sub>	<b>14a</b> 917	<b>14b</b> 910	-13.4
	<sup>1</sup> J(P-F) <sub>eq</sub>	987	980	
1-Ad <sup>t</sup> BuPF <sub>3</sub> <sup>b</sup>	δ <sub>P</sub>	-5.8		
	<sup>1</sup> J(P-F) <sub>ax</sub>	<b>15</b> 931		-
	<sup>1</sup> J(P-F) <sub>eq</sub>	992		
RPF <sub>2</sub> (pfp)	δ <sub>P</sub>	-15.7	-12.3	
	<sup>1</sup> J(P-F)	<b>16a</b> 1022	<b>16b</b> 1043	-3.4
RPF <sub>2</sub> (pfb <sub>a</sub> )	δ <sub>P</sub>	-16.4	-11.5	
	<sup>1</sup> J(P-F)	<b>17a</b> 1034	<b>17b</b> 1043	-4.9

<sup>a</sup> Δδ<sub>P</sub> = δ<sub>P</sub>(1-Adamantylverbindung) - δ<sub>P</sub>(<sup>t</sup>Butylverbindung)

<sup>b</sup> <sup>1</sup>J(P-F) aus dem <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum entnommen

mantylsubstituenten für das Tetrafluorophosphoran **13a** selbst bei Temperaturen bis -100°C nicht beobachtet.

### <sup>19</sup>F-NMR-Untersuchungen

Die Ergebnisse der <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopischen Untersuchungen an den neu dargestellten Phosphor-Fluor-Verbindungen sind in Tabelle V zusammengestellt.

Die δ<sub>F</sub>-Werte sind normal und liegen im Bereich der für die jeweilige Verbindungsklasse zu erwartenden Verschiebungen.<sup>19</sup> Ähnlich wie für <sup>t</sup>butylsubstituierte Phosphor-Fluor-Verbindungen beschrieben,<sup>4</sup> sind auch bei den in Tabelle V aufgeführten Verbindungen mit tri- und tetrakoordiniertem Phosphoratom größere Kopplungskonstanten <sup>1</sup>J(P-F) zu beobachten als bei anderen alkylsubstituierten Phosphor-Fluor-Verbindungen. Wie bereits erwähnt, lassen sich schon bei Raumtemperatur bei den Trifluorophosphoranen **14a** und **15** zwei Sätze von nichtäquivalenten Fluoratomen unterscheiden, wobei für die äquatorialen Fluoratome bei höherem Feld ein Dublett von Dubletts, für die axialen Fluoratome bei tieferem Feld ein Dublett von Triplets zu beobachten ist, während beim Tetrafluorophosphoran **13a** auch bei tiefen Temperaturen (-100°C) Nichtäquivalenz der Fluoratome nicht zu beobachten ist. Auch die <sup>19</sup>F-NMR-Spektren der Phosphorane **16a**, **17a** und **17b** zeigen für die beiden an das Phosphoratom gebundenen Fluoratome jeweils nur ein Dublett. Unter der Annahme axial-äquatorialer Ringanordnung an trigonal-bipyramidalem Phosphor<sup>20</sup> läßt dies auf eine auch bei tiefen Temperaturen (-80°C) noch hinreichend schnelle Pseudorotation schließen, so daß mit Hilfe der <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie keine Unterscheidung der beiden Fluoratome möglich ist.

TABELLE V  
 $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten 1-adamantyl- und  $^t$ butylsubstituierter Phosphor-Fluor-Verbindungen

	$\delta_{\text{F}}$	$^1\text{J}(\text{P-F})$	Bemerkungen
1-AdPF <sub>2</sub> <b>1a</b>	-115.43	1179.6	
(1-AdPF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PdCl <sub>2</sub> <b>5a</b>	-81.03	1184.0	<sup>a</sup>
( $^t$ BuPF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PdCl <sub>2</sub> <b>5b</b>	-76.4	1183.9	<sup>a</sup>
(1-AdPF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PtCl <sub>2</sub> <b>6a</b>	-81.98	1158.5	<sup>a</sup> $^2\text{J}(\text{Pt-F})$ - 456.9
( $^t$ BuPF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PtCl <sub>2</sub> <b>6b</b>	-77.6	1159	$^2\text{J}(\text{Pt-F})$ - 463.3
1-AdP(O)F <sub>2</sub> <b>7a</b>	-84.28	1175.0	
1-AdP(S)F <sub>2</sub> <b>8a</b>	-66.96	1198.9	
1-AdP(Se)F <sub>2</sub> <b>9a</b>	-62.77	1233.6	$^2\text{J}(\text{Se-F})$ - 108.3
$^t$ BuP(Se)F <sub>2</sub> <b>9b</b>	-59.3	1234.4	$^2\text{J}(\text{Se-F})$ - 109.8
1-AdPF <sub>4</sub> <b>13a</b>	-59.9	1040	
(1-Ad) <sub>2</sub> PF <sub>3</sub> <b>14a</b>	ax: -61.1 eq: -97.8	917 987	
(1-Ad) $^t$ BuPF <sub>3</sub> <b>15</b>	ax: -55.0 eq: -95.0	931 992	
1-AdPF <sub>2</sub> (pfp) <b>16a</b>	-62.0	1022	$\delta_{\text{F}}(\text{CF}_3)$ - -68.4
1-AdPF <sub>2</sub> (pfba) <b>17a</b>	-52.9	1034	$\delta_{\text{F}}(\text{CF}_3)$ - -65.0
$^t$ BuPF <sub>2</sub> (pfba) <b>17b</b>	-51.1	1043	$\delta_{\text{F}}(\text{CF}_3)$ - -66.0

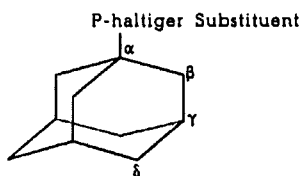
$$^a \quad |\text{J}(\text{P-F})| = |^1\text{J}(\text{P-F}) + ^3\text{J}(\text{P-F})|$$

Dies steht im Einklang mit Untersuchungen an dem vergleichbaren Difluorphosphoran **16b** durch Rösenthaller et al.<sup>13b</sup>

### $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen

In Tabelle VI sind die Ergebnisse der  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen an 1-adamantylsubstituierten  $\lambda^3\text{P}$ - und  $\lambda^4\text{P}$ -Verbindungen dargestellt.

TABELLE VI  
 $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten 1-adamantylsubstituierter Phosphorverbindungen



	$\delta_{\text{C}}(\text{C}_\alpha)$ $^1\text{J}(\text{P}-\text{C})$	$\delta_{\text{C}}(\text{C}_\beta)$ $^2\text{J}(\text{P}-\text{C})$	$\delta_{\text{C}}(\text{C}_\gamma)$ $^3\text{J}(\text{P}-\text{C})$	$\delta_{\text{C}}(\text{C}_\delta)$ $^4\text{J}(\text{P}-\text{C})$	$^2\text{J}(\text{F}-\text{C})$ $^3\text{J}(\text{F}-\text{C})$
1-AdPF <sub>2</sub>	39.3	32.2	27.0	36.9	7.3
<b>1a</b>	30.6	14.7	8.7	—	4.1
1-AdPCl <sub>2</sub>	41.4	34.7	27.8	36.5	—
<b>2a</b>	48.1	16.0	9.0	—	—
1-AdPBr <sub>2</sub>	39.3	35.9	28.2	36.3	—
<b>3a</b>	55.9	15.9	8.8	—	—
1-AdPI <sub>2</sub>	34.1	37.9	28.8	34.1	—
<b>4a</b>	60.6	14.8	8.1	—	—
1-AdP(O)F <sub>2</sub>	33.6	34.6	26.4	35.8	15.1
<b>7a</b>	142.5	4.2	13.7	2.0	—
1-AdP(S)F <sub>2</sub>	40.4	35.0	26.9	35.9	14.2
<b>8a</b>	101.1	2.5	13.7	2.1	—
1-AdP(Se)F <sub>2</sub>	43.7	36.3	27.5	35.4	12.5
<b>9a</b>	80.6	2.3	13.7	1.6	—
1-AdP(O)Cl <sub>2</sub>	48.5	34.9	27.4	35.8	—
<b>10a</b>	88.0	4.2	15.2	2.7	—
1-AdP(S)Cl <sub>2</sub>	53.1	35.4	28.2	35.8	—
<b>11a</b>	58.1	3.6	14.8	2.9	—
1-AdP(Se)Cl <sub>2</sub>	53.3	35.4	28.2	35.8	—
<b>12a</b>	42.9	3.3	14.7	2.9	—

Aus den vorstehend angegebenen Daten wird deutlich, daß eine Variation der Substituenten am Phosphor sich nahezu ausschließlich auf den  $\delta_{\text{C}}$ -Wert des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms auswirkt, während eine gleichzeitige Ent-oder Abschirmung der  $\beta$ -,  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Kohlenstoffatome kaum zu beobachten ist. Weitaus stärker werden die Kopplungskonstanten  $\text{J}(\text{P}-\text{C})$  von der Hybridisierung des Phosphoratoms und der Substitution an demselben beeinflusst.<sup>21a-c</sup> So ist bei den  $\lambda^3\text{P}$ -Verbindungen  $^2\text{J}(\text{P}-\text{C})$ , bei  $\lambda^4\text{P}$ -Verbindungen  $^3\text{J}(\text{P}-\text{C})$  vergleichsweise groß. Bei ersteren ist zudem eine Zunahme von  $^1\text{J}(\text{P}-\text{C})$  bei der Variation der Halogensubstitution am Phosphor von Fluor (**1a**) zu Iod (**4a**) festzustellen. Eine Abnahme von  $^1\text{J}(\text{P}-\text{C})$  bei gleichzeitiger Tieffeldverschiebung des Resonanzsignals des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms ist von

den Phosphonsäurederivaten **7a** und **10a** über die Thiophosphonsäurederivate **8a** und **11a** zu den Selenophosphonsäurederivaten **9a** und **12a** zu beobachten.

UNTERSUCHUNGEN ZUR RAUMERFÜLLUNG VON 1-ADAMANTYL-  
UND 'BUTYLGRUPPE IM FESTEN ZUSTAND:  
RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON  $(1\text{-AdPF}_2)_2\text{PtCl}_2$  **6a** UND  
 $(\text{'BuPF}_2)_2\text{PtCl}_2$  **6b**

Die Kristallstrukturanalysen von  $(1\text{-AdPF}_2)_2\text{PtCl}_2$  **6a** (Abbildung 1, Tabelle VII) und  $(\text{'BuPF}_2)_2\text{PtCl}_2$  **6b** (Abbildung 2, Tabelle VIII) bestätigen die *cis*-Stellung der Liganden. Die Koordinationsgeometrie am Platin ist erwartungsgemäß quadratisch planar (mittlere Abweichung 1.3 bzw. 2.4 pm). Eine Aufweitung des P-Pt-P-Winkels auf 95.9 bzw. 97.0° ist wahrscheinlich auf sterische Effekte der großen Phosphinliganden zurückzuführen. Die Konformation der Liganden entspricht in beiden Fällen einer annähernd zweizähligen Symmetrie des Komplexes.

Die Pt-P-Bindungen sind mit 218.3, 219.3 pm für **6a** bzw. 219.2, 219.2 pm für **6b** kurz; dies ist jedoch bei Komplexen mit Difluorphosphinliganden üblich (z.B. 216.8 pm in  $(\text{PEt}_3)_2\text{Pt}(\text{POF}_2)\text{Cl}$ <sup>22a</sup>; 218.0 pm in *cis*- $(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{PF}_2)_2\text{PtCl}_2$ <sup>22a</sup>; 220.3, 219.8 pm in *cis*- $(\text{C}_5\text{Me}_5\text{PF}_2)_2\text{PtCl}_2$ <sup>22b</sup>). Pt-Cl-Bindungslängen sind von der Natur der anderen Liganden weniger abhängig, die hier beobachteten Werte 232.2, 233.6 bzw. 232.9, 233.8 pm sind leicht verkürzt gegenüber denen in *cis*- $(\text{PR}_3)_2\text{PtCl}_2$ -Komplexen mit organischen Resten R. Die Tatsache, daß kurze Pt-Cl-Bindungen trans zu kurzen Pt-P-Bindungen beobachtet werden, ist bereits kommentiert worden.<sup>23a,b</sup> Die F-P-F-Winkel sind wie üblich klein (97.7, 99.0° für **6a** bzw. 97.8, 98.2° für **6b**).

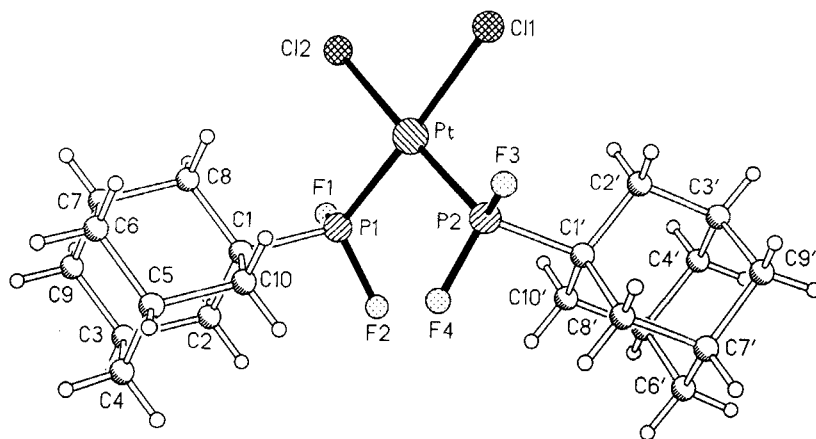


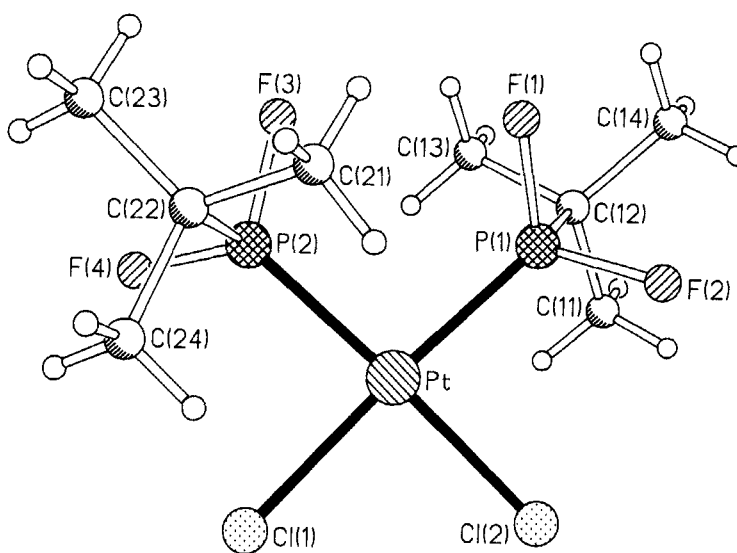
ABBILDUNG 1 Röntgenstruktur von  $(1\text{-AdPF}_2)_2\text{PtCl}_2$  **6a**.

TABELLE VII  
Bindungsabstände und -winkel von **6a**

Pt-P(1)	218.3 (2)	Pt-P(2)	219.3 (1)
Pt-Cl(1)	232.2 (2)	Pt-Cl(2)	233.6 (2)
P(1)-F(1)	155.7 (4)	P(1)-F(2)	155.2 (3)
P(1)-C(1)	180.9 (5)	P(2)-F(3)	154.2 (4)
P(2)-F(4)	156.7 (4)	P(2)-C(1')	181.0 (4)
C(1)-C(2)	152.6 (9)	C(1)-C(8)	153.4 (7)
C(1)-C(10)	152.7 (8)	C(2)-C(3)	154.0 (11)
C(3)-C(4)	151.7 (14)	C(3)-C(9)	149.1 (9)
C(4)-C(5)	148.1 (16)	C(5)-C(6)	151.8 (9)
C(5)-C(10)	155.3 (8)	C(6)-C(7)	149.5 (9)
C(7)-C(8)	153.8 (8)	C(7)-C(9)	151.5 (10)
C(1')-C(2')	154.1 (8)	C(1')-C(8')	153.3 (7)
C(1')-C(10')	153.9 (8)	C(2')-C(3')	153.3 (7)
C(3')-C(4')	150.2 (9)	C(3')-C(9')	150.8 (9)
C(4')-C(5')	153.0 (9)	C(5')-C(6')	151.6 (9)
C(5')-C(10')	155.0 (7)	C(6')-C(7')	153.0 (10)
C(7')-C(8')	155.4 (7)	C(7')-C(9')	154.3 (10)
P(1)-Pt-P(2)	95.9(1)	P(1)-Pt-Cl(1)	176.4(1)
P(2)-Pt-Cl(1)	87.7(1)	P(1)-Pt-Cl(2)	86.3(1)
P(2)-Pt-Cl(2)	177.3(1)	Cl(1)-Pt-Cl(2)	90.1(1)
Pt-P(1)-F(1)	113.0(2)	Pt-P(1)-F(2)	113.7(1)
F(1)-P(1)-F(2)	97.7(2)	Pt-P(1)-C(1)	121.9(2)
F(1)-P(1)-C(1)	104.1(2)	F(2)-P(1)-C(1)	103.3(2)
Pt-P(2)-F(3)	112.2(1)	Pt-P(2)-F(4)	112.6(1)
F(3)-P(2)-F(4)	99.0(2)	Pt-P(2)-C(1')	124.2(2)
F(3)-P(2)-C(1')	103.5(2)	F(4)-P(2)-C(1')	102.0(2)
P(1)-C(1)-C(2)	109.6(4)	P(1)-C(1)-C(8)	110.0(3)
C(2)-C(1)-C(8)	110.1(5)	P(1)-C(1)-C(10)	108.5(4)
C(2)-C(1)-C(10)	109.4(5)	C(8)-C(1)-C(10)	109.2(4)
C(1)-C(2)-C(3)	108.2(5)	C(2)-C(3)-C(4)	108.8(6)
C(2)-C(3)-C(9)	110.9(7)	C(4)-C(3)-C(9)	110.6(6)
C(3)-C(4)-C(5)	109.1(7)	C(4)-C(5)-C(6)	110.2(6)
C(4)-C(5)-C(10)	110.0(7)	C(6)-C(5)-C(10)	109.4(5)
C(5)-C(6)-C(7)	110.0(5)	C(6)-C(7)-C(8)	109.1(5)
C(6)-C(7)-C(9)	109.4(5)	C(8)-C(7)-C(9)	109.7(5)
C(1)-C(8)-C(7)	109.2(4)	C(3)-C(9)-C(7)	109.3(6)
C(1)-C(10)-C(5)	107.9(5)	P(2)-C(1')-C(2')	109.8(3)
P(2)-C(1')-C(8')	109.6(3)	C(2')-C(1')-C(8')	110.6(5)
P(2)-C(1')-C(10')	107.9(3)	C(2')-C(1')-C(10')	108.9(4)
C(8')-C(1')-C(10')	110.0(4)	C(1')-C(2')-C(3')	108.8(4)
C(2')-C(3')-C(4')	109.9(5)	C(2')-C(3')-C(9')	109.2(5)
C(4')-C(3')-C(9')	110.0(5)	C(3')-C(4')-C(5')	110.6(5)
C(4')-C(5')-C(6')	109.4(5)	C(4')-C(5')-C(10')	109.0(4)
C(6')-C(5')-C(10')	109.5(5)	C(5')-C(6')-C(7')	110.2(5)
C(6')-C(7')-C(8')	108.3(6)	C(6')-C(7')-C(9')	110.3(5)
C(8')-C(7')-C(9')	108.1(5)	C(1')-C(8')-C(7')	108.9(4)
C(3')-C(9')-C(7')	110.3(5)	C(1')-C(10')-C(5')	108.5(5)

## ZUSAMMENFASSUNG

Der Vergleich der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten analoger 1-adamantyl- und  $^t$ butylsubstituierter Phosphorverbindungen zeigt die starke Ähnlichkeit dieser Verbindungen hinsichtlich der betrachteten NMR-spektroskopischen Parameter. Dabei konnte nahezu immer eine geringfügige Hochfeldverschiebung der Resonanzsignale der 1-adamantylsubstituierten Phosphorverbindungen im Vergleich zu jenen analoger  $^t$ bu-

ABBILDUNG 2 Röntgenstruktur von  $(t\text{BuPF}_2)_2\text{PtCl}_2$  **6b**.TABELLE VIII  
Bindungsabstände und -winkel von **6b**

Pt-P(1)	219.2 (2)	Pt-P(2)	219.2 (2)
Pt-Cl(1)	232.9 (2)	Pt-Cl(2)	233.8 (2)
P(1)-F(1)	154.9 (4)	P(1)-F(2)	154.2 (4)
P(1)-C(12)	181.3 (4)	P(2)-F(3)	155.1 (4)
P(2)-F(4)	154.2 (4)	P(2)-C(22)	181.3 (5)
C(11)-C(12)	153.8 (9)	C(12)-C(13)	153.1 (9)
C(12)-C(14)	151.5 (10)	C(21)-C(22)	152.8 (10)
C(22)-C(23)	150.3 (11)	C(22)-C(24)	154.0 (10)
P(1)-Pt-P(2)	97.0(1)	P(1)-Pt-Cl(1)	176.0(1)
P(2)-Pt-Cl(1)	86.8(1)	P(1)-Pt-Cl(2)	86.3(1)
P(2)-Pt-Cl(2)	176.3(1)	Cl(1)-Pt-Cl(2)	89.9(1)
Pt-P(1)-F(1)	114.0(2)	Pt-P(1)-F(2)	112.6(2)
F(1)-P(1)-F(2)	98.0(2)	Pt-P(1)-C(12)	121.2(2)
F(1)-P(1)-C(12)	103.2(2)	F(2)-P(1)-C(12)	104.9(2)
Pt-P(2)-F(3)	113.6(2)	Pt-P(2)-F(4)	113.9(2)
F(3)-P(2)-F(4)	98.0(2)	Pt-P(2)-C(22)	121.2(2)
F(3)-P(2)-C(22)	102.8(3)	F(4)-P(2)-C(22)	104.4(2)
P(1)-C(12)-C(11)	109.9(4)	P(1)-C(12)-C(13)	107.4(4)
C(11)-C(12)-C(13)	110.3(5)	P(1)-C(12)-C(14)	110.0(4)
C(11)-C(12)-C(14)	110.6(5)	C(13)-C(12)-C(14)	108.6(5)
P(2)-C(22)-C(21)	106.5(4)	P(2)-C(22)-C(23)	110.4(4)
C(21)-C(22)-C(23)	111.4(7)	P(2)-C(22)-C(24)	108.5(4)
C(21)-C(22)-C(24)	109.6(5)	C(23)-C(22)-C(24)	110.4(6)

tylsubstituierter Verbindungen festgestellt werden. Auch die ermittelten Werte für  $^1\text{J}(\text{P}-\text{F})$  waren einander sehr ähnlich. Die dynamisch-stereochemischen Verhältnisse bei den betrachteten Fluorphosphoranen sind offenbar vergleichbar. Die für die Platinkomplexe **6a** und **6b** vorliegenden Röntgenstrukturen beweisen die nahezu gleiche Raumerfüllung der an Phosphor gebundenen 1-Adamantyl- und 'Butyl-

Gruppe im Kristallverband: die für die obengenannten Platinkomplexe gefundenen Strukturparameter weisen nur geringfügige Abweichungen voneinander auf. Beachtliche Unterschiede hingegen sind für die Reaktivität analoger 1-Adamantyl- und <sup>t</sup>Butylphosphorverbindungen zu beobachten. So erfordert die Darstellung von 1-adamantyl-substituierten Phosphorverbindungen stets drastischere Reaktionsbedingungen oder wesentlich längere Reaktionszeiten als dies bei der Darstellung analoger <sup>t</sup>butylsubstituierter Phosphorverbindungen zu beobachten ist. Dementsprechend zeigen 1-adamantylsubstituierte im Vergleich zu isostrukturellen <sup>t</sup>butylsubstituierten Phosphorverbindungen eine wesentlich geringere Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit. Bei der Darstellung der <sup>t</sup>butylsubstituierten Verbindungen **5b**, **9b** und **12b** konnte eine deutliche Wärmetönung beim Zusammengeben der Reaktanden festgestellt werden, während eine solche bei der Synthese der entsprechenden 1-adamantylsubstituierten Verbindungen nicht beobachtet wurde. Demzufolge verhalten sich letztere wesentlich reaktionsträger als analoge <sup>t</sup>butylsubstituierte Verbindungen.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Umsetzungen wurden in einer Atmosphäre trockenen, sauerstofffreien Stickstoffs in konventionellen Glasapparaturen durchgeführt.<sup>24a</sup> Die Rührung erfolgte magnetisch. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden gereinigt, getrocknet und über Molekularsieb gelagert.<sup>24b,c</sup>

NMR-Spektren: Hitachi-Perkin Elmer R24B <sup>1</sup>H: 60 MHz  
 JEOL JNMC-60HL <sup>19</sup>F: 56.4 MHz, <sup>31</sup>P: 24.3 MHz  
 Bruker AC-200 <sup>1</sup>H: 200.1 MHz, <sup>13</sup>C: 50 MHz,  
<sup>19</sup>F: 188.3 MHz, <sup>31</sup>P: 81.0 MHz

Die Werte der chemischen Verschiebung sind in  $\delta$ -Einheiten (ppm) gegen Tetramethylsilan (TMS) (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, intern), 85%ige Phosphorsäure (<sup>31</sup>P, extern), Fluortrichlormethan (<sup>19</sup>F, extern), die Kopplungskonstanten J in Hertz (Hz) angegeben. Die chemische Verschiebung ist mit positivem Vorzeichen angegeben, wenn die Absorption, relativ zum Standard, zu tieferem Feld erfolgt. Multiplizitäten sind wie folgt abgekürzt: *d* = Dublett; *t* = Triplett; *m* = Multiplett

Die Massenspektren wurden auf einem Massenspektrometer MAT 8430 der Firma Finnigan MAT aufgenommen. Die Proben wurden im Direkteinlaß in das Gerät eingebracht (EI-Ionisation).

Die Elementaranalysen wurden von der Firma Beller, Mikroanalytisches Laboratorium Göttingen, sowie im Analytischen Laboratorium des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt.

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturangaben dargestellt: 1-AdPH<sub>2</sub>,<sup>1</sup> (COD)PdCl<sub>2</sub>,<sup>25</sup> (COD)PtCl<sub>2</sub>,<sup>25</sup> <sup>t</sup>BuPF<sub>2</sub> **1b**,<sup>4</sup> 1-AdPCL<sub>2</sub> **2a**,<sup>3</sup> <sup>t</sup>BuPCL<sub>2</sub> **2b**,<sup>26</sup> 1-AdPBr<sub>2</sub> **3a**,<sup>6c</sup> 1-AdP(O)Cl<sub>2</sub> **10a**,<sup>1</sup> 1-AdP(S)Cl<sub>2</sub> **11a**<sup>3</sup>

Die NMR-spektroskopischen Daten folgender Verbindungen wurden der Literatur entnommen: <sup>t</sup>BuPCL<sub>2</sub> **2b**,<sup>4</sup> <sup>t</sup>BuPBr<sub>2</sub> **3b**,<sup>27</sup> <sup>t</sup>BuPI<sub>2</sub> **4b**,<sup>28</sup> (<sup>t</sup>BuPF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> **6b**,<sup>8</sup> <sup>t</sup>BuP(S)F<sub>2</sub> **8b**,<sup>4</sup> <sup>t</sup>BuP(O)Cl<sub>2</sub> **10b**,<sup>4</sup> <sup>t</sup>BuP(S)Cl<sub>2</sub> **11b**,<sup>4</sup> <sup>t</sup>BuPF<sub>4</sub> **13b**,<sup>4</sup> (<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>PF<sub>3</sub> **14b**,<sup>4</sup> <sup>t</sup>BuPF<sub>2</sub>(pfp) **16b**<sup>13b</sup>

*Umsetzung von 1-Adamantylchlorphosphin 2a mit Natriumfluorid; Darstellung von 1-Adamantylfluorphosphin 1a.* Zu einer Aufschlämmung von 8.5 g (0.202 mol) Natriumfluorid in 20 ml Acetonitril wurde eine Lösung von 8.0 g (33.7 mmol) 1-Adamantylchlorphosphin **2a** in 15 ml Acetonitril getropft und 3 Tropfen des Kronenethers 15-Krone-5 zugesetzt. Die erhaltene Mischung wurde 5d unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurden feste Bestandteile abfiltriert, vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die zurückbleibende Flüssigkeit im Vakuum fraktionierend destilliert. Dabei wurden 4.77 g (69.2%) **1a** als farblose Flüssigkeit erhalten. Kp.: 29.5°C (0.04 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>F<sub>3</sub>P (204.20), gef.: C, 58.91; H, 7.38; P, 15.00; ber.: C, 58.82; H, 7.40; P, 15.17

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.68–2.05 (*m*; 1-Adamantylgruppe)

MS (70 eV): 204 (M<sup>+</sup>; 1.3%), 185 (M<sup>+</sup>–F; 1.8%), 135 (Ad<sup>+</sup>; 100%)

*Umsetzung von 1-Adamantylphosphin mit elementarem Brom; Darstellung von 1-Adamantyltribromphosphin 3a.* Zu einer Lösung von 2.0 g (11.2 mmol) 1-Adamantylphosphin in 15 ml Tetrachlormethan

wurden bei Raumtemperatur 3.58 g (22.4 mmol) Brom, gelöst in 20 ml Tetrachlormethan, getropft, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Dann wurde 3 h zum Sieden erhitzt, bis die Bromwasserstoffentwicklung aufgehört hatte und eine klare Lösung entstanden war. Man ließ erkalten und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum, wobei 3.07 g (84%) **3a** als leicht brauner, hydrolyseempfindlicher Feststoff analysenrein anfielen. Fp: 79–80°C (Lit.<sup>6c</sup>: 80–82°C).

$C_{10}H_{15}Br_2P$  (326.01), gef.: C, 37.01; H, 4.69; Br, 48.97; ber.: C, 36.84; H, 4.64; Br, 49.02

<sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.71–2.19 (m; 1-Adamantylgruppe)

MS (70 eV): 326 ( $M^+$ ; 0.6%), 246 ( $M^+ - Br$ ; 0.4%), 191 ( $PBr_2^+$ ; 1.5%), 135 ( $Ad^+$ ; 100%)

*Umsetzung von 1-Adamantylphosphin mit elementarem Iod; Darstellung von 1-Adamantylidiodphosphin 4a.* Zu einer Lösung von 1.68 g (10.0 mmol) 1-Adamantylphosphin in 10 ml Tetrachlormethan wurden bei Raumtemperatur 5.08 g Iod (20.0 mmol), gelöst in 30 ml Tetrachlormethan, getropft, wobei ein fahlgelber Niederschlag ausfiel. Dann wurde 4 h zum Sieden erhitzt, bis die Entwicklung von Iodwasserstoff aufgehört hatte und eine klare gelbe Lösung entstanden war. Man ließ erkalten und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum, wobei 2.81 g (67.0%) **4a** als hydrolyseempfindlicher gelber Feststoff anfielen. Trotz mehrfachen Umkristallisierens aus Dichlormethan und Toluol gelang es nicht, **4a** analysenrein zu erhalten. Zers.: 42°C.

$C_{10}H_{15}I_2P$  (420.01), gef.: C, 30.92; H, 4.69; I, 55.03; ber.: C, 28.53; H, 3.59; I, 60.29

<sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.55–2.05 (m; 1-Adamantylgruppe)

MS (70 eV): 420 ( $M^+$ ; 0.4%), 294 ( $M^+ + H - I$ ; 2.5%), 293 ( $M^+ - I$ ; 0.2%), 135 ( $Ad^+$ ; 100%)

*Umsetzung von 1-Adamantylidifluorphosphin 1a mit cis-Dichloro-cyclooctadien-1.5-palladium(II); Darstellung von cis-Dichloro-bis-(1-Adamantylidifluorphosphin)-palladium(II) 5a.* Die Lösungen von 0.51 g (1.8 mmol) (COD)PdCl<sub>2</sub> und 0.74 g (3.6 mmol) 1-Adamantylidifluorphosphin **1a** in jeweils 20 ml Dichlormethan wurden vereinigt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Volumen dieser Mischung wurde auf die Hälfte reduziert und der Kolben mit einem Kristallisationsaufsatz versehen. Nach 7 d fiel **5a** in Form von fahlgelben analysenreinen Kristallen aus, die über eine Umkehrfritte abgetrennt wurden. Weiteres **5a** ließ sich durch Entfernung des Lösungsmittels vom Filtrat und mehrfaches Umkristallisieren des gelben Rückstands aus Chloroform rein gewinnen. Gesamtausbeute 0.77 g (77.0%). Zers.: ab 100°C.

$C_{20}H_{30}Cl_2F_4P_2Pd$  (585.72), gef.: C, 41.42; H, 5.29; P, 10.34; ber.: C, 41.01; H, 5.16; P, 10.58

<sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.75–2.15 (m; 1-Adamantylgruppe)

MS (70 eV): 550 ( $M^+ - Cl$ ; 0.2%), 204 ( $1-AdPF_2^+$ ; 2.1%), 178 ( $PdCl_2^+$ ; 2.0%); 135 ( $Ad^+$ ; 100%)

*Umsetzung von Butyldifluorphosphin 1b mit cis-Dichloro-cyclooctadien-1.5-palladium(II); Darstellung von cis-Dichloro-bis-(Butyldifluorphosphin)-palladium(II) 5b.* Zu einer Suspension von 2.55 g (9.0 mmol) (COD)PdCl<sub>2</sub> in 15 ml Dichlormethan wurde eine Lösung von 2.27 g (18 mmol) Butyldifluorphosphin **1b** in 10 ml Dichlormethan gegeben. Dabei wurde das gelbe Reaktionsgemisch unter deutlicher Wärmeentwicklung schlagartig klar. Man ließ 0.5 h rühren, reduzierte das Volumen auf etwa 10 ml und filtrierte die dabei ausfallenden nahezu farblosen Kristalle über eine Umkehrfritte ab. Durch Entfernung des Lösungsmittels aus dem Filtrat im Ölpumpenvakuum und Umkristallisieren aus Dichlormethan ließ sich weiteres **5b** in Form farbloser Kristalle gewinnen. Gesamtausbeute: 3.28 g (84.9%). Zers.: ab 100°C.

$C_8H_{18}Cl_2F_4P_2Pd$  (429.50), gef.: C, 22.55; H, 4.20; F, 17.70; ber.: C, 22.37; H, 4.22; F, 17.69

<sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.41 (d; Butylgruppe); <sup>3</sup>J(P-H) = 20.54 Hz

MS (70 eV): 430 ( $M^+$ ; 0.5%), 392 ( $M^+ - 2F$ ; 1.4%), 232 ( $M^+ - C_4H_9PF_2 - 2HCl$ ; 2.8%), 161 ( $C_4H_9PF_2Cl^+$ ; 14%); 126 ( $C_4H_9PF_2^+$ ; 12%), 57 ( $C_4H_9^+$ ; 100%)

*Umsetzung von 1-Adamantylidifluorphosphin 1a mit cis-Dichloro-cyclooctadien-1.5-platin(II); Darstellung von cis-Dichloro-bis-(1-Adamantylidifluorphosphin)-platin(II) 6a.* Es wurden 0.45 g (1.2 mmol) (COD)PtCl<sub>2</sub> und 0.49 g (2.4 mmol) 1-Adamantylidifluorphosphin **1a** in jeweils 15 ml Dichlormethan gelöst, die Lösungen miteinander vereinigt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsvolumen wurde im Ölpumpenvakuum auf die Hälfte reduziert und der Kolben mit einem Kristallisationsaufsatz versehen. Nach 3 d fiel **6a** in Form von farblosen Kristallen analysenrein an. Die Mutterlauge wurde mittels einer Spritze entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet. Weiteres **6a** ließ sich durch Abkondensieren des Lösungsmittels von der Mutterlauge im Vakuum und Umkristallisieren des anfallenden Feststoffs aus Chloroform gewinnen. Gesamtausbeute: 0.68 g (84.0%). Zers.: 255°C.

$C_{20}H_{30}Cl_2F_4P_2Pt$  (674.39), gef.: C, 35.70; H, 4.57; P, 9.53; ber.: C, 35.62; H, 4.48; P, 9.19

<sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.55–2.28 (m; 1-Adamantylgruppe)

MS (70 eV): 674 ( $M^+$ ; 0.2%), 639 ( $M^+ - Cl$ ; 12%), 638 ( $M^+ - HCl$ ; 26%), 601 ( $M^+ - Cl - 2F$ ; 25%), 135 ( $Ad^+$ ; 100%)



**Röntgenstrukturanalyse von (1-AdPF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> **6a****

**Kristalldaten:** C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pt, *M* = 674.4, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, *a* = 1491.3(4), *b* = 1298.5(3), *c* = 1240.3(4) pm, β = 108.86(2)°, *U* = 2.2729 nm<sup>3</sup>, *Z* = 4, *D<sub>x</sub>* = 1.97 Mg m<sup>-3</sup>, *F*(000) = 1312, μ(Mo *K*α) = 6.7 mm<sup>-1</sup>, *T* = 178 K.

**Datensammlung und -reduktion:** Auf einem Vierkreisdiffraktometer der Fa. Siemens mit Tieftemperaturzusatz wurden mit monochromatisierter Mo-*K*α-Strahlung 7313 Intensitäten gemessen (farbloses Prisma, 0.6 × 0.35 × 0.25 mm, 2θ<sub>max</sub> 50°). Eine Absorptionskorrektur wurde mittels ψ-Scans durchgeführt, mit Durchlässigkeitsfaktoren 0.75–0.97. Von 4006 unabhängigen Reflexen (*R*<sub>int</sub> 0.025) wurden 3415 mit *F* > 4σ(*F*) für alle Berechnungen verwendet (Programmsystem Siemens SHELXTL PLUS). Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von 50 Reflexen im Bereich 2θ 20–23° verfeinert.

**Strukturlösung und -verfeinerung:** Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und anisotrop auf *R* 0.029 und *wR* 0.035 verfeinert. Das Gewichtsschema war *w*<sup>-1</sup> = σ<sup>2</sup>(*F*) + *gF*<sup>2</sup> mit *g* = 0.0003. Eine Extinktionskorrektur der Form *F*<sub>corr</sub> = *F*(1 + 0.002 *xF*<sup>2</sup>/sin2θ)<sup>-0.25</sup> wurde durchgeführt; der verfeinerte Wert von *x* betrug 0.0013(3). 262 Parameter; *S* 1.3; max. Δσ 0.001; max. Δρ 1.2 × 10<sup>-6</sup> e pm<sup>-3</sup>. Die Atomkoordinaten sind in Tabelle IX dargestellt.

**Umsetzung von 'Butyldifluorphosphin **1b** mit cis-Dichloro-cyclooctadien-1.5-platin(II); Darstellung von cis-Dichloro-bis('butyldifluorphosphin)-platin(II) **6b** (L. Heuer).** In der für **6a** angegebenen Weise wurden 1.08 g (2.9 mmol) (COD)PtCl<sub>2</sub> und 0.8 g (6.3 mmol) 'Butyldifluorphosphin **1b** zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Ausbeute: 1.48 g (99%). Fp.: 146–149°C.

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pt (518.3), gef.: C, 18.7; H, 3.6; P, 11.7; ber.: C, 18.5; H, 3.5; P, 12.0  
MS (70 eV): 517 (M<sup>+</sup>; 24%), 482 (M<sup>+</sup>—Cl; 12%), 446 (M<sup>+</sup>—Cl—HCl; 100%)

TABELLE IX

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Thermalparameter von **6a**

	x	y	z	U(eq)
Pt	7170.2(1)	5854.3(2)	3668.5(2)	265(1)
P(1)	7786(1)	6369(1)	2385(1)	251(4)
P(2)	5989(1)	6952(1)	3207(1)	289(5)
Cl(1)	6596(1)	5239(2)	5077(1)	616(7)
Cl(2)	8433(1)	4694(1)	4251(1)	480(5)
F(1)	8130(2)	5462(3)	1796(3)	435(12)
F(2)	7050(2)	6830(3)	1304(2)	367(11)
F(3)	5836(2)	7450(3)	4263(3)	532(14)
F(4)	6212(2)	7948(2)	2627(3)	442(13)
C(1)	8751(3)	7284(4)	2713(4)	245(16)
C(2)	9006(4)	7509(7)	1640(5)	662(29)
C(3)	9830(5)	8286(8)	1950(6)	804(37)
C(4)	9506(5)	9275(7)	2361(9)	1009(43)
C(5)	9263(5)	9057(4)	3405(8)	630(34)
C(6)	10115(4)	8616(5)	4323(5)	491(24)
C(7)	10427(4)	7639(5)	3911(5)	418(20)
C(8)	9615(4)	6851(4)	3647(6)	432(22)
C(9)	10676(4)	7857(6)	2842(6)	636(30)
C(10)	8431(4)	8277(4)	3137(7)	490(25)
C(1')	4800(3)	6646(3)	2303(4)	223(16)
C(2')	4403(4)	5750(4)	2827(5)	343(19)
C(3')	3401(4)	5496(5)	2039(5)	424(21)
C(4')	3433(4)	5181(5)	887(5)	440(21)
C(5')	3836(4)	6050(5)	349(5)	405(21)
C(6')	3214(4)	6996(5)	217(5)	515(24)
C(7')	3153(4)	7327(5)	1374(6)	520(26)
C(8')	4167(3)	7600(4)	2163(6)	457(23)
C(9')	2779(4)	6433(6)	1928(6)	510(25)
C(10')	4852(3)	6307(5)	1136(4)	345(19)

\* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub> Tensors

**Röntgenstrukturanalyse von  $(t\text{-BuPF}_6)_2\text{PtCl}_2$ , **6b****

**Kristalldaten:**  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{P}_2\text{Pt}$ ,  $M = 518.2$ , triklin, Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$ ,  $a = 874.5(5)$ ,  $b = 965.5(6)$ ,  $c = 1070.3(7)$  pm,  $\alpha = 100.12(3)$ ,  $\beta = 107.96(4)$ ,  $\gamma = 100.61(3)^\circ$ ,  $U = 0.8184$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_x = 2.10$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 488$ ,  $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 71.069$  pm,  $\mu = 9.2$  mm<sup>-1</sup>,  $T = 293$  K.

**Datensammlung und -reduktion:** Auf einem Vierkreisdiffraktometer der Fa. Stoe-Siemens wurden mit monochromatisierter Mo-K $\alpha$ -Strahlung 4350 Intensitäten gemessen (farbloses Prisma,  $0.7 \times 0.5 \times 0.25$  mm,  $2\theta_{\text{max}} 55^\circ$ ). Eine Absorptionskorrektur wurde mittels  $\psi$ -Scans durchgeführt, mit Durchlässigkeitsfaktoren 0.43–0.80. Von 3756 unabhängigen Reflexen ( $R_{\text{int}} 0.052$ ) wurden 3419 mit  $F > 4\sigma(F)$  für alle Berechnungen verwendet (Programmsystem SHELX-76, von seinem Autor Prof. G. M. Sheldrick modifiziert). Gitterkonstanten wurden aus  $2\theta$ -Werten von 62 Reflexen im Bereich  $20\text{--}23^\circ$  verfeinert.

**Strukturlösung und -verfeinerung:** Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und anisotrop auf  $R 0.032$ ,  $wR 0.038$  verfeinert. Das Gewichtsschema war  $w^{-1} = \sigma^2(F) + gF^2$ , mit  $g = 0.00025$ . Eine Extinktionskorrektur wurde wie oben durchgeführt; der verfeinerte Wert von  $x$  betrug 0.0013(3). 155 Parameter;  $S 1.6$ ; max.  $\Delta/\sigma$  0.004; max.  $\Delta\rho 1.7 \times 10^{-6}$  e pm<sup>-3</sup>. Die Atomkoordinaten sind in Tabelle X dargestellt.

Weitere Einzelheiten zu den Röntgenstrukturanalysen (H-Atomkoordinaten, Thermalparameter, Strukturparameter) wurden deponiert beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, Deutschland. Dieses Material kann dort unter der Angabe eines vollständigen Literaturzitats sowie der Deponiernummer CSD 55695 angefordert werden.

**Umsetzung von 1-Adamantylphosphonsäuredichlorid **10a** mit Natriumfluorid; Darstellung von 1-Adamantylphosphonsäuredifluorid **7a**.** Zu einer Aufschlämmung von 8.76 g (0.21 mol) Natriumfluorid in 30 ml Acetonitril wurden eine Lösung von 8.8 g (35 mmol) **10a** in 40 ml Acetonitril und 5 Tropfen Kronenether 15-Krone-5 gegeben und das Gemisch 27 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurden feste Bestandteile des Reaktionsgemisches abfiltriert, vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand im Vakuum fraktionierend destilliert, wobei 5.62 g (72.9%) **7a** erhalten wurden. Kp.:  $114^\circ\text{C}$  (0.1 mm).

**Umsetzung von 1-Adamantylphosphonsäuredichlorid **10** mit Antimotrifluorid, Darstellung von 1-Adamantylphosphonsäuredifluorid **7a**.** Ein Gemisch von 6.5 g (26 mmol) **10a** und 9.0 g (50 mmol) Antimotrifluorid in 50 ml Benzol wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurden feste Bestandteile des Reaktionsgemisches abfiltriert, vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand im Vakuum fraktionierend destilliert, wobei 5.1 g (89.1%) **7a** erhalten wurden. Kp.:  $116^\circ\text{C}$  (0.1 mm).

TABELLE X  
Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Thermalparameter  
von **6b**

	x	y	z	U(eq)
Pt	2510.1(2)	2428.6(2)	2560.8(2)	38(1)
P(1)	286(2)	3260(1)	2022(1)	43(1)
P(2)	2163(2)	1648(2)	4282(1)	44(1)
Cl(1)	4878(2)	1546(2)	2982(2)	65(1)
Cl(2)	3064(2)	3279(2)	790(2)	61(1)
F(1)	-348(5)	3648(4)	3207(3)	70(2)
F(2)	641(5)	4785(3)	1757(4)	73(2)
F(3)	335(4)	1330(4)	4225(3)	69(2)
F(4)	2419(5)	110(3)	4288(4)	74(2)
C(11)	-1213(8)	1905(7)	-691(6)	63(3)
C(12)	-1592(6)	2224(6)	626(5)	46(2)
C(13)	-2204(8)	800(6)	973(7)	63(3)
C(14)	-2922(8)	3056(8)	477(7)	75(3)
C(21)	2960(10)	4206(7)	6094(7)	82(3)
C(22)	3304(7)	2704(6)	6013(5)	53(2)
C(23)	2748(11)	1976(10)	6986(7)	102(4)
C(24)	5171(8)	2845(8)	6305(7)	81(3)

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

TABELLE XI  
 Darstellung der Selenophosphonsäuredihalogenide **9a**, **9b**, **12a**, **12b**

Verb Nr.	Ansatz/ Reaktionsdauer/ Ausbeute/ Kp. bzw. Fp.	Formel/ Analyseergebnisse	<sup>1</sup> H-NMR MS
<b>9a</b>	1-AdPF <sub>2</sub> 0.52g (2.5 mmol) Selen 0.63g (8.1 mmol) PhPF <sub>4</sub> (Kat.) 1ml 20d bei RT 0.165g (23.3%) weißer Feststoff Fp.: 109°C	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> F <sub>2</sub> PSe (283.16) Es wurde keine Elementaranalyse durchgeführt, da sich die Verbindung selbst unter Schutzgas innerhalb von Minuten zersetzte	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): δ 1.74 - 2.09 (m, 1-Adamantylgruppe) MS (70eV): 284 (M <sup>+</sup> , 64%) 149 (P(Se)F <sub>2</sub> <sup>+</sup> , 4%) 135 (Ad <sup>+</sup> , 100%)
<b>9b</b>	<sup>t</sup> BuPF <sub>2</sub> 8.13g (41 mmol) Selen 13.05g (165 mmol) 4d bei RT 6.91g (82.2%) farblose Flüssigkeit Kp.: 23°C/4.5mm	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> F <sub>2</sub> PSe (205.05) gef.: C 24.35 H 4.72 P 15.14 ber.: C 23.43 H 4.42 P 15.11	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): δ 1.29 (dt, <sup>t</sup> Butylgruppe) <sup>3</sup> J(P-H) = 21.13Hz <sup>4</sup> J(F-H) = 0.78Hz MS (70eV): 206 (M <sup>+</sup> , 52%) 149 (P(Se)F <sub>2</sub> <sup>+</sup> , 4%) 57 ( <sup>t</sup> Bu <sup>+</sup> , 100%)
<b>12a</b>	1-AdPCl <sub>2</sub> 1.0g (4.2 mmol) Selen 0.42g (5.3 mmol) SnCl <sub>4</sub> (Kat.) 1ml 7d bei RT 0.69g (52%) gelbe Kristalle Fp.: 119°C	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> PSe (316.07) gef.: C 37.98 H 4.72 Se 24.94 ber.: C 38.00 H 4.78 Se 24.98	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): δ 1.66 - 2.15 (m, 1-Adamantylgruppe) MS (70eV): 316 (M <sup>+</sup> , 6.0%) 181 (P(Se)Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> , 2%) 135 (Ad <sup>+</sup> , 100%)
<b>12b</b>	<sup>t</sup> BuPCl <sub>2</sub> 4.33g (27 mmol) Selen 7.09g (90 mmol) 7d bei RT 4.12g (64.1%) gelbe Kristalle Fp.: 157°C	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> PSe (237.95) gef.: C 20.30 H 3.73 Se 33.04 ber.: C 20.19 H 3.81 Se 33.18	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): δ 1.42 (d, <sup>t</sup> Butylgruppe) <sup>3</sup> J(P-H) = 26.69Hz MS (70eV): 238 (M <sup>+</sup> , 12%) 57 ( <sup>t</sup> Bu <sup>+</sup> , 100%)

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>F<sub>2</sub>OP (220.20), gef.: C, 54.37; H, 6.80; F, 17.40; ber.: C, 54.54; H, 6.86; F, 17.25  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 1.76–2.04 (m; 1-Adamantylgruppe)  
 MS (70 eV): 220 (M<sup>+</sup>; 4.2%), 135 (Ad<sup>+</sup>; 100%)

Umsetzung von 1-Adamantylthiophosphonsäuredichlorid **11a** mit Natriumfluorid, Darstellung von 1-Adamantylthiophosphonsäuredifluorid **8a**. Zu einer Aufschlämmung von 4.2 g (0.1 mol) Natriumfluorid in 15 ml Acetonitril wurden 0.1 ml des Kronenethers 15-Krone-5 und eine Lösung von 2.69 g (10 mmol) 1-Adamantylthiophosphonsäuredichlorid **11a** in 20 ml Acetonitril gegeben und dieses Gemisch 17d unter Rückfluß erhitzt bis im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum kein Signal für das Edukt mehr beobachtet werden konnte. Nach dem Erkalten wurden feste Bestandteile des Reaktionsgemisches über eine Umkehrfritte abfiltriert und vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhielt **8a** als weißen Feststoff, der durch Umkristallisation aus Dichlormethan gereinigt wurde. Ausbeute: 1.32 g (56%).

Fp.: 41°C.

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>F<sub>3</sub>PS (236.26), gef.: C, 50.53; H, 6.31; P, 12.52; ber.: C, 50.84; H, 6.40; P, 13.11

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 1.63–2.06 (m; 1-Adamantylgruppe)

MS (70 eV): 236 (M<sup>+</sup>; 5.5%), 135 (Ad<sup>+</sup>; 100%)

*Umsetzung der Difluorophosphine 1a und 1b und der Dichlorophosphine 2a und 2b mit elementarem Selen; Darstellung der Selenophosphonsäuredifluoride 9a und 9b und der Selenophosphonsäuredichloride 12a und 12b. Allgemeine Arbeitsvorschrift:* Zu einer Lösung des jeweiligen Dihalogensphosphins in 20 ml Dichlormethan wurden bei Raumtemperatur unter Rühren schwarzes Selen und im Fall der 1-Adamantyl-dihalogensphosphine Katalysatoren gemäß Tabelle XI gegeben. Die Gemische wurden bei Raumtemperatur gerührt und nach Trennung der Phasen wurde das Filtrat wie unten beschrieben weiter aufgearbeitet.

*Aufarbeitung:* Im Fall von 9a wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbliebene Feststoff im Vakuum getrocknet, im Fall von 9b wurde das Lösungsmittel bei Normaldruck abgezogen und die verbliebene Flüssigkeit im Feinvakuum destilliert. Im Fall der Selenophosphonsäuredichloride 12a und 12b wurde das Volumen des Filtrats im Vakuum auf ein Drittel reduziert und die nach einigen Tagen bei –18°C ausfallenden Kristalle über eine Umkehrfritte abgetrennt und im Vakuum getrocknet.

*Umsetzung von 1-Adamantylfluorid mit Phosphortrifluorid; Darstellung von 1-Adamantyltetrafluorophosphoran 13a.* Auf eine in einem dickwandigen Glasrohr befindliche Mischung von 10.0 g (65 mmol) 1-Adamantylfluorid und 3.0 g (16 mmol) Phenyltetrafluorophosphoran wurden bei –196°C 7.2 g (82 mmol) Phosphortrifluorid aufkondensiert. Danach wurde das Glasrohr abgeschmolzen und 5d bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach dem Öffnen des Glasrohres wurden flüchtige Bestandteile des Reaktionsgemisches im Vakuum entfernt, wonach man 13a als farblosen, niedragschmelzenden Feststoff erhielt (Fp.: 43°C), der durch Destillation gereinigt wurde (Kp.: 77°C/2.0 mm). Ausbeute: 14.5 g (92%). Dabei gelang allerdings keine Abtrennung des durch Hydrolyse entstandenen 1-AdP(O)F<sub>2</sub> 7a vom gewünschten Produkt 13a, was die Abweichung der gefundenen Analysenwerte von den berechneten erklärt.

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>F<sub>4</sub>P (242.20), gef.: C, 51.49; H, 6.19; F, 28.50; ber.: C, 49.59; H, 6.19; F, 31.40

*Umsetzung von 1-Adamantylfluorid mit 1-Adamantyl-difluorophosphin 1a; Bildung von Di(1-Adamantyl)trifluorophosphoran 14a.*

*Umsetzung von 1-Adamantylfluorid mit 'Butyldifluorophosphin 1b, Bildung von 1-Adamantyl('butyl)trifluorophosphoran 15.* Die Durchführung erfolgte wie für 1-Adamantyltetrafluorophosphoran 13a angegeben. Die Verbindungen 14a und 15 ließen sich jedoch weder durch Umkristallisation noch durch Vakuumsublimation von mitentstandenen Hydrolyseprodukten trennen, so daß Elementaranalysen nicht durchgeführt werden konnten.

*Umsetzung von 1-Adamantyl-difluorophosphin 1a mit Hexafluoraceton, Darstellung von 1-Adamantyl-difluorperfluorpinakolylphosphoran 16a.*

*Umsetzung von 1-Adamantyl-difluorophosphin 1a mit Perfluorbiacetyl; Darstellung von 1-Adamantyl-difluorperfluorbut-2-en-2,3-diölylphosphoran 17a.*

*Umsetzung von 'Butyldifluorophosphin 1b mit Perfluorbiacetyl; Darstellung von 'Butyldifluorperfluorbut-2-en-2,3-diölylphosphoran 17b.* Auf das in einem dickwandigen Glasrohr vorgelegte Difluorophosphin wurden bei –196°C die angegebenen Mengen Hexafluoraceton bzw. Perfluorbiacetyl aufkondensiert, wonach das Glasrohr abgeschmolzen und binnen 15 h auf Raumtemperatur gebracht wurde. Nach dem Öffnen des Rohres wurden flüchtige Bestandteile des Reaktionsgemisches im Vakuum entfernt und der Rückstand, wie in Tabelle XIII beschrieben aufgearbeitet.

TABELLE XII  
Darstellung der Trifluorophosphorane 14a und 15

Verbindung	Summenformel/ Molekulargewicht	Ansatz <sup>a</sup> (g (mmol))	Reaktionsbed. (°C/h)	Ausbeute (g)	Fp. (°C)
<b>14a</b>	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> F <sub>3</sub> P 358.43	2.6 (16.8)/ 3.8 (18.6)	96/15	5.5	98
<b>15</b>	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> F <sub>3</sub> P 280.31	1.5 (9.7)/ 1.6 (12.6)	75/20	2.5	82

a: 1-AdF/Difluorophosphin

TABELLE XIII  
Darstellung der Fluorphosphorane **16a**, **17a** und **17b**

Verbindung	Ansatz <sup>a</sup> (g (mmol))	Aufarbeitung	Ausbeute (g (%))	Analyse
<b>16a</b>	0.8 (3.9)/ 1.5 (9.0)	Umkristallisieren aus Pentan Fp.: 55°C	1.9/90	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> F <sub>14</sub> O <sub>2</sub> P (536.24) gef.: C 35.82 H 2.79 F 49.60 ber.: C 35.82 H 2.79 F 49.62
<b>17a</b>	1.1 (5.4)/ 1.1 (5.7)	Destillation Kp.: 64°C/0.1 torr	2.1/98	Es wurde keine Analyse durchgeführt, da sich <b>17a</b> nicht von <b>1a</b> trennen ließ
<b>17b</b>	1.3 (10.3)/ 2.0 (10.3)	Destillation Kp.: 49°C/0.1 torr	3.2/97	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> F <sub>8</sub> O <sub>2</sub> P (320.11) gef.: C 30.13 H 2.83 F 47.50 ber.: C 30.00 H 2.81 F 47.50

<sup>a</sup>: Difluorophosphin/HFA

bzw. Difluorophosphin/PFBA

#### DANKSAGUNG

Wir danken der Bayer AG, der BASF AG und der Hoechst AG für die Bereitstellung von Chemikalien und dem Fonds der chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Dr. L. Heuer wird für die Synthese des Platinkomplexes **6b** gedankt.

#### LITERATUR

1. H. Stetter und W. D. Last, *Chem. Ber.*, **102**, 3364 (1969).
2. a. H. Duddeck und A. G. Hanna, *Magn. Res. Chem.*, **23**, 41 (1985); b. H. Duddeck und A. G. Hanna, *Magn. Res. Chem.*, **23**, 533 (1985); c. H. Duddeck, *Phosphorus and Sulfur*, **28**, 307 (1986); d. R. I. Yurchenko, O. M. Voitzechovskaya, A. M. Pinchuk, E. E. Lavrova und A. G. Yurchenko, *Zh. Obshch. Khim.*, **52**, 558 (1982); e. R. I. Yurchenko, E. E. Lavrova und A. G. Yurchenko, *Zh. Obshch. Khim.*, **56**, 482 (1986); f. R. I. Yurchenko, E. E. Lavrova und A. G. Yurchenko, *Zh. Obshch. Khim.*, **58**, 33 (1988); g. R. I. Yurchenko, T. V. Fedorenko, M. I. Titova, A. G. Yurchenko und O. M. Voitzechovskaya, *Zh. Obshch. Khim.*, **59**, 1982 (1989).
3. M. Gouygou, G. Etemad-Moghadam und M. Koenig, *Synthesis*, 508 (1987).
4. M. Fild und R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. (A)*, 2359 (1970).
5. a. R. Schmutzler, in "Advances in Fluorine Chemistry," Vol. 5, S.35 ff., S.107 ff., Butterworths, London, 1965. b. R. Schmutzler, O. Stelzer und J. F. Liebman, *J. Fluorine Chem.*, **25**, 289 (1984).
6. a. E. I. to Du Pont de Nemours & Co. (Erf. C. Walling), U.S.-Patent 2,437,796 (1948); C. A. **42**, 4199 (1948). b. E. I. to Du Pont de Nemours & Co. (Erf. C. Walling), U.S.-Patent 2,437,798 (1948); C. A. **42**, 4199 (1948). c. R. I. Yurchenko, E. E. Lavrova, O. M. Voitzechovskaya und A. G. Yurchenko, *Zh. Obshch. Khim.*, **54**, 2650 (1984).
7. J. F. Nixon und A. Pidcock, in *Ann. Repts. NMR-Spectr.*, Hrsg. E. F. Mooney, Band 2, S.345 ff., Academic Press, London/New York (1969).

8. a. L. Heuer, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig 1989; b. P. G. Jones, unveröffentlichte Arbeiten.
9. a. M. Fild und R. Schmutzler, in "Organic Phosphorus Compounds," Hrsg. G. M. Kosolapoff und L. Maier, Vol. 4, S.155 ff., Wiley Interscience, New York. b. H. W. Roesky und W. Klover, *Z. Naturf.*, **28b**, 697 (1973).
10. a. J. V. Weiß und R. Schmutzler, *Chem. Comm.*, 43 (1976). b. S. Neumann, D. Schomburg, G. Richtarsky und R. Schmutzler, *Chem. Comm.*, 946 (1978).
11. F. C. Whitmore, C. D. Wilson, J. V. Capinjala, C. O. Tongberg, G. H. Fleming, R. V. McGrew und J. N. Cosby, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2035 (1941).
12. a. J. V. Weiß, R. Schmutzler, D. Schomburg und W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.*, **112**, 1464 (1979). b. R. Bartsch, J. V. Weiß und R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **537**, 53 (1986).
13. a. F. Ramirez, C. P. Smith, A. S. Gulati und A. V. Patwardhan, *Tetrahedron Letters*, 2151 (1966). b. G. V. Rösenthaller, J. A. Gibson und R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. Dalton*, 918 (1975). c. G. V. Rösenthaller, J. A. Gibson, R. Schmutzler und R. Starke, *J. Chem. Soc. Dalton*, 450 (1977). d. M. Witt, K. S. Dhathathreyan und H. W. Roesky, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **30**, 223 (1986).
14. a. F. Ramirez, V. A. V. Prasad und J. Marecek, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7269 (1974). b. K. C. Hodges, B. Eikmeyer, O. Stelzer und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **111**, 2077 (1978).
15. V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield und J. R. Van Wazer in "Tropics in Phosphorus Chemistry," Hrsg. M. Grayson und E. J. Griffith, Bd. 5, S.227 ff., Wiley Interscience, New York, Sydney (1967).
16. M. Sell, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig 1989, S.104 ff.
17. a. H. G. Alt, R. Baumgärtner und H. A. Brune, *Chem. Ber.*, **119**, 1694 (1986). b. T. G. Appleton, H. C. Clark und L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.*, **10**, 335, (1973).
18. R. Schmutzler, in "Halogen Chemistry," Hrsg. V. Gutmann, **2**, S.31 ff., Academic Press, London, New York (1967).
19. C. H. Dungan und J. R. Van Wazer, "Compilation of Reported <sup>19</sup>F-NMR-Chemical Shifts," Wiley Interscience, New York, Sydney, 1970.
20. E. L. Muetterties, W. Mahler und R. Schmutzler, *Inorg. Chem.*, **2**, 613 (1963).
21. a. M. Hesse, H. Meyer und B. Zeeh, "Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie," Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York. 2. Auflage 1984. b. H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, "<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie," Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1. Auflage 1984. c. L. Ernst, "<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie," Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1980.
22. a. L. Heuer, M. Sell, R. Schmutzler und D. Schomburg, *Polyhedron*, **6**, 1295 (1987); b. L. Heuer, U. K. Bode, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Z. Naturf.*, **44b**, 1082 (1989).
23. a. P. B. Hitchcock, B. Jacobson und A. Pidcock, *J. Chem. Soc. Dalton*, 2043 (1977). b. A. N. Caldwell, L. Manojlovic-Muir und K. W. Muir, *J. Chem. Soc. Dalton*, 2265 (1977).
24. a. D. F. Shriver, "The Manipulation of Air-sensitive Compounds," Robert E. Krieger Publishing Co., Malabar, Florida, Reprint 1982, S. 139 ff. b. Autorenkollektiv, "Organikum," Nachdruck der 15. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1977, S. 783 ff. c. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego und D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, 1966.
25. D. Drew und J. R. Doyle, *Inorg. Synth.*, **13**, 47 (1972).
26. M. Fild, O. Stelzer und R. Schmutzler, *Inorg. Synth.*, **14**, 4 (1973).
27. A. Hinke und W. Kuchen, *Phosphorus and Sulfur*, **15**, 93 (1983).
28. R. Bartsch, M. Hausard und O. Stelzer, *Chem. Ber.*, **111**, 1420 (1978).