

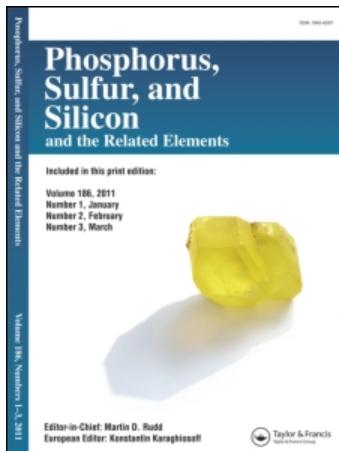
This article was downloaded by:

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>

SYNTHESE, STRUKTUR UND REAKTIONEN EINIGER ORGANYL-BIS-[N-(N',N',N",N"-TETRAMETHYL)GUANIDINYL]-PHOSPHINE UND DIORGANYL-[N-(N',N',N",N"-TETRAMETHYL)GUANIDINYL]-PHOSPHINE

Jochen Münchenberg^a; Olaf Böge^b; Axel K. Fischer^a; Peter G. Jones^a; Reinhard Schmutzler^a

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig, Germany ^b Institut für Troposphärenforschung e.V., Leipzig

To cite this Article Münchenberg, Jochen , Böge, Olaf , Fischer, Axel K. , Jones, Peter G. and Schmutzler, Reinhard(1994) 'SYNTHESE, STRUKTUR UND REAKTIONEN EINIGER ORGANYL-BIS-[N-(N',N',N",N"-TETRAMETHYL)GUANIDINYL]-PHOSPHINE UND DIORGANYL-[N-(N',N',N",N"-TETRAMETHYL)GUANIDINYL]-PHOSPHINE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 86: 1, 103 — 121

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509408018394

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408018394>

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.

SYNTHESE, STRUKTUR UND REAKTIONEN EINIGER ORGANYL-BIS-[N-(N',N',N",N"- TETRAMETHYL)GUANIDINYL]-PHOSPHINE UND DIORGANYL-[N-(N',N',N",N"- TETRAMETHYL)GUANIDINYL]-PHOSPHINE

JOCHEN MÜNCHENBERG, OLAF BÖGE,† AXEL K. FISCHER,
PETER G. JONES und REINHARD SCHMUTZLER*

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität,
Postfach 3329, D-38023 Braunschweig, Germany*

(Received December 16, 1993)

The tetramethylguanidinyl-substituted phosphines **3a**–**3c** and **4a**–**4d** were prepared by reaction of N,N,N',N'-tetramethylguanidine **1** (TMG) or N-trimethylsilyl-N',N",N"-tetramethylguanidine **2** with RPCl_2 or $\text{RR}'\text{PCl}$. In the related reaction of MeAsCl_2 with **2** only the mono-substituted compound **5** was obtained. Typical phosphorus(III) reactivity was observed for the new phosphorus(III)-TMG compounds: e.g. in the reaction of **3a**–**3c**, **4c** and **4d** with methyl iodide quaternisation took place (only at the phosphorus atom: no reaction at nitrogen was observed). The compounds **3a**–**3c** and **4c** react readily with sulfur, selenium and tellurium to form the corresponding chalcogenide derivatives. The oxidative addition of 9,10-phenanthraquinone to **3b** led to the dioxo- λ^5 -phosphole **12**. Reaction of **2** with the chlorospiro-phosphorane $(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2)_2\text{PCl}$ gave the P-tetramethylguanidinyl-substituted derivative **13**. The X-ray structure determination of **4c**, **8c** and **9** shows short P–N bonds consistent with partial double bond character. Delocalisation involving the sulfur atom may enhance this double bond character leading to shorter P–N bonds in **8c** and **9** than in **4c**.

Key words: N,N,N',N'-Tetramethylguanidine; Phosphines, tetramethylguanidine-substituted; Phosphine chalcogenides, tetramethylguanidine-substituted; Phosphonium salts, tetramethylguanidine-substituted; Phosphoranes, tetramethylguanidine-substituted; X-Ray Structure.

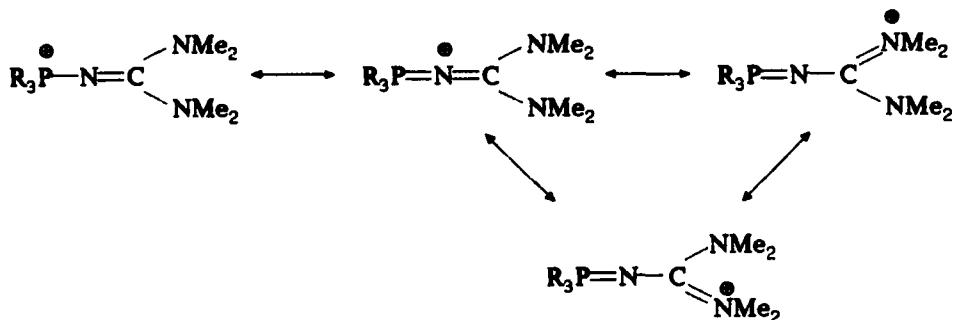
Die Eigenschaften von aminosubstituierten Phosphorverbindungen sind vielfach untersucht worden. Im Vergleich dazu hat das P=N=C(NR_2)₂-System, wie es in [N-(N',N',N",N"-tetramethyl)guanidinyl]-substituierten Phosphorverbindungen vorliegt, bisher wenig Interesse gefunden. Der Kenntnisstand beschränkt sich im wesentlichen auf tetramethylguanidinyl-substituierte Dioxaphosphole,¹ Thio-phosphonate,² Diazaphosphetidine³ und 1,3-Diaza-2 λ^3 -phospha-1,3-butadiene.⁴

Die Nucleophilie einer Phosphor(III)-Verbindung wird durch den induktiven Effekt von Substituenten am Phosphor, die Abstoßung zwischen dem freien Elektronenpaar am Phosphor und freien Elektronenpaaren an Nachbaratomen und die Möglichkeit von $\text{p}\pi$ - $\text{d}\pi$ -Wechselwirkungen mit Nachbaratomen auf Grund freier Elektronenpaare beeinflußt. Frühere Untersuchungen an Aminophosphinen haben gezeigt, daß die Nucleophilie einer Phosphor(III)-Verbindung in Relation zur Basizität des Aminosubstituenten steht.^{5–7}

N,N,N',N'-Tetramethylguanidin ist eine starke Base, wirkt in Verbindungen als Elektronendonator und bietet die Möglichkeit der mesomeren Stabilisierung von tetrakoordinierten Übergangszuständen oder Produkten nach Schema (1). Daher

†Institut für Troposphärenforschung e.V., Permoserstr. 15, 04318 Leipzig.

erschien es interessant, [N-(N',N',N'',N''-tetramethyl)guanidinyl]-substituierte Phosphor(III)-Verbindungen zu synthetisieren und ihr Verhalten zu untersuchen.

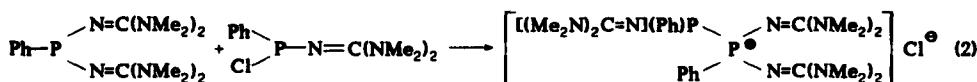


SCHEMA (1)

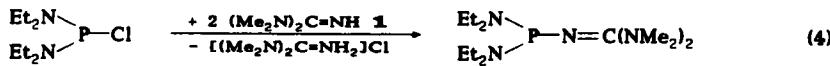
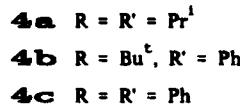
Die Synthese der Verbindungen **3a**–**3c** erfolgte durch direkte Umsetzung von Tetramethylguanidin **1** mit den entsprechenden Dichlorphosphinen nach Gleichung (1), wobei **1** als HCl-Akzeptor wirksam war. Im Fall von **3c** aus der Reaktionsmischung entnommene Proben zeigen im



^{31}P -NMR-Spektrum die Signale eines AB-Spinsystems mit einer $^1J(\text{PP})$ -Kopplungskonstanten von 219.6 Hz und mit $\delta(^{31}\text{P}) = 45.1$ ppm ($\lambda^3\text{P}$) und $\delta(^{31}\text{P}) = 12.0$ ppm ($\lambda^4\text{P}$). Es wird also intermediär eine $\lambda^3\text{P}$ - $\lambda^4\text{P}$ -PP-gebundene Verbindung gebildet, die unter Bildung des Produktes **3c** zerfällt (Gleichung (2)). Die Bildung dieses Intermediates ist ein Hinweis auf die hohe Nucleophilie der Verbindungen **3a**–**3c** und **4a**–**4d**.

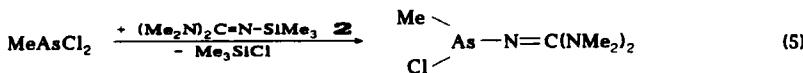


Zur Synthese der Verbindungen **4a**–**4c** wurden die entsprechenden Chlorphosphine mit N-Trimethylsilyl-(N',N',N'',N''-tetramethyl)-guanidin **2** nach Gleichung (3) umgesetzt. Verbindung **4d** wurde durch Umsetzung von **1** mit dem entsprechenden Chlorphosphin nach Gleichung (4) synthetisiert.

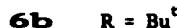
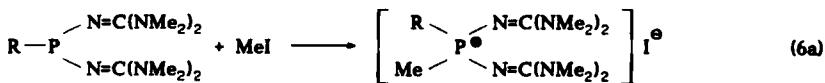


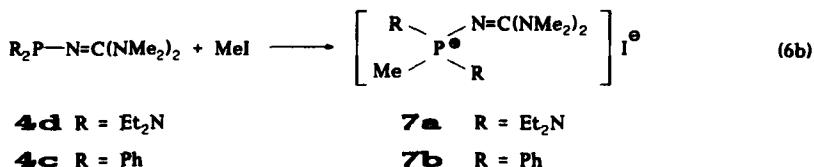
Die Verbindungen **3b** und **4c** sind farblose Feststoffe, **3a**, **3c**, **4a**, **4b** und **4d** destillierbare Flüssigkeiten. Die Verbindungen **3a**–**3c** und **4a**–**4d** sind extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich, lösen sich in Acetonitril, Toluol, Petrolether und Diethylether gut, reagieren aber heftig mit chlorierten Lösungsmitteln. Aus einer Lösung von **4c** in Acetonitril konnten für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden.

Die der Verbindung **3a** analoge Arsenverbindung sollte durch Umsetzung von MeAsCl_2 mit **2** dargestellt werden. Es wurde aber nur das nach Gleichung (5) entstandene monosubstituierte Produkt **5** isoliert.



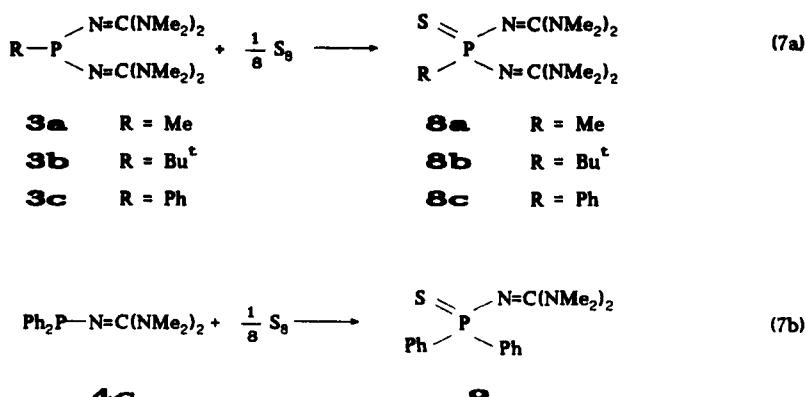
In den Verbindungen **3a**–**3c** und **4a**–**4d** sind drei unterschiedliche Zentren vorhanden, an denen Quaternisierung mit Methyljodid erfolgen kann: Die Aminostickstoffatome, das Iminostickstoffatom und das Phosphoratom. **1** und **2** reagieren mit Halogenwasserstoff am Iminostickstoffatom.⁸ Im allgemeinen wird bei Aminophosphinen mit Alkylhalogeniden Quaternisierung am Phosphoratom in einigen Fällen aber auch Quaternisierung am Stickstoff beobachtet.^{9,10} In aminomethyl-substituierten Phosphinen erfolgt die Quaternisierung mit überschüssigem Methyljodid am Phosphor- und am Stickstoffatom.^{9,11} Die Verbindungen **6a**–**6c** sowie **7a**, **7b** wurden nach Gleichungen (6a) und (6b) aus den entsprechenden Phosphinen dargestellt. Auch mit einem großen Überschuß an Methyljodid erfolgte die Quaternisierung nur am Phosphoratom.



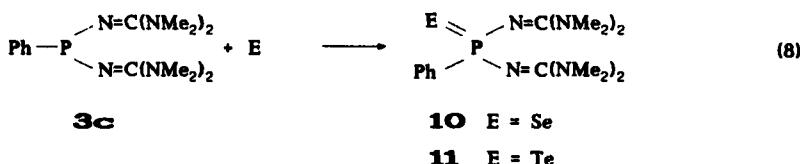


Der Mechanismus der Reaktion von Schwefel mit Phosphinen ist gut untersucht.^{12,13} Die Elektronegativität des Tetramethylguanidinyl-Substituenten senkt die Reaktivität des Phosphins gegenüber Schwefel, ein Effekt, der durch die Möglichkeit zur mesomeren Stabilisierung des Übergangszustandes ausgeglichen wird.

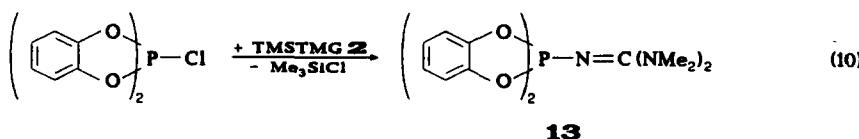
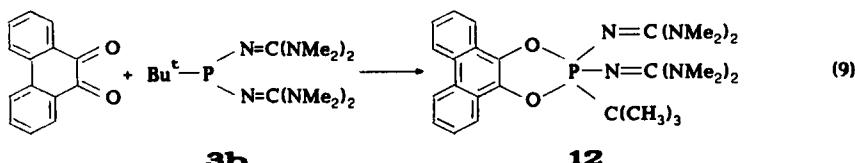
Die nach Gleichungen (7a) und (7b) dargestellten Phosphinsulfide **8a**–**8c** und **9** sind farblose kristalline Feststoffe, die im Fall von **8c** und **9** einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse unterworfen wurden.



Durch Umsetzung von Selen und Tellur mit **3c** wurden nach Gleichung (8) die Chalkogenid-Derivate **10** und **11** dargestellt. Die milden Bedingungen und die kurze Reaktionszeit illustrieren die hohe Nucleophilie der [N-(N',N',N'',N''-tetramethyl)-guanidinyl]-substituierten Phosphine.



Die oxidative Addition von ortho-Chinonen an Phosphor(III)-Verbindungen unter Bildung von Phosphoranen verläuft über eine zwitterionische Zwischenstufe, die in einigen Fällen in Form eines stabilen Produktes isoliert werden konnte.^{9,14} Die Reaktion von **3b** mit 9,10-Phenanthrenchinon führt nach Gleichung (9) in glatter Reaktion zum Phosphoran **12**. Da sich der $\delta(^{31}\text{P})$ -Wert von **12** beim Übergang von unpolaren zu polaren Lösungsmitteln kaum verändert, ist anzunehmen, daß das Phosphoran und nicht das Zwitterion vorliegt. Die direkte Umsetzung von Bis(brenzcatechyl)chlorphosphoran mit **2** nach Gleichung (10) führt zum tetramethylguanidinyl-substituierten Spirophosphoran **13**.



Die Konstitution der Verbindungen **3a–3c**, **4a–4d**, **5**, **6a–6c**, **7a–7b**, **8a–8c**, sowie **9–13** folgt aus den NMR-Spektren. Die vollständigen NMR-Daten finden sich im Experimentellen Teil. In den ^1H -NMR-Spektren von **3a–3c** und **4a–4d** sind die Signale der Dimethylaminoprotonen (Tabelle I) im Vergleich zu den entsprechenden Signalen der Edukte **1** und **2** zu tiefem Feld verschoben. Die Tieffeldverschiebung ist im Fall des Arsenerivates **5** noch stärker ausgeprägt. Dabei zeigt sich die elektronenschiebende Wirkung des Tetramethylguanidin-substituenten. Überraschend ist, daß $^5J(\text{PH})$ -Kopplungskonstanten in einem acyclischen System beobachtet werden. In ähnlichen Systemen beobachtete $^5J(\text{PH})$ -Kopplungskonstanten wurden mit dem Vorliegen einer planaren “all-trans” $\text{P}=\text{N}=\text{C}=\text{N}=\text{C}=\text{H}$ Konfiguration erklärt.^{2,15}

TABELLE I

	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{N}=\text{C}\text{<}$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$
	δ (⁵ J(PH))	δ (² J(PC))	δ (⁴ J(PC))
3a^a	2.64 (0.64)	- ^b	- ^b
3b	2.71 (0.69)	160.37 (10.41)	40.39 (5.91)
3c	2.72 (0.78)	- ^b	- ^b
4a	2.74 (0.73)	164.09 (15.70)	40.45 (6.23)
4b	2.68 (0.69)	161.77 (8.47)	39.86 (5.27)
4c	2.78 - ^c	163.79 (13.16)	40.06 (5.12)
4d	2.75 (0.93)	159.16 (20.61)	40.29 (6.59)
5^d	2.97	- ^b	- ^b
			-

^a Aufgenommen in C₆D₆.

^b Spektrum nicht aufgenommen.

• Nicht beobachtet.

^d Aufgenommen in CDCl_3 .

Auch in den ^{13}C -NMR-Spektren sind die Signale der Dimethylaminokohlenstoffatome und der Iminokohlenstoffatome, im Vergleich zu den entsprechenden Signalen der Edukte **1** und **2**, zu tiefem Feld verschoben. Die beobachteten $^2J(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten sind relativ klein, der Abstand zwischen dem freien Elektronenpaar am Phosphor und dem Kohlenstoffatom ist also groß¹⁶ und es muß ein gewisser PN-Doppelbindungscharakter angenommen werden. Dies wird durch die im IR-Spektrum von **3b** beobachtete schwache PN-Doppelbindungsschwingung bestätigt. Die beobachteten $^4J(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten treten in offenkettigen Systemen selten auf, wurden aber für kohlenstoffanaloge, offenkettige $\text{P}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}$ Systeme schon beobachtet.¹⁵

Aufgrund der geringeren elektronenziehenden Wirkung der Tetramethylguanidinogruppe, im Vergleich zum Einfluß der Chloratome, sind die $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte für **3a**–**3c** und **4a**–**4d** gegenüber den Werten der entsprechenden Chlorphosphine zu hohem Feld verschoben.

In den ^{31}P -NMR-Spektren von **6a**–**6c**, **7a** und **7b** (Tabelle II) sind die Signale gegenüber denen der Edukte, wie für Quasiphosphonium-Verbindungen erwartet, deutlich zu hohem Feld verschoben. Die Signale der Dimethylaminoprotonen in den ^1H -NMR-Spektren sind leicht zu tiefem Feld verschoben. Die beobachteten $^5J(\text{PH})$ -Kopplungskonstanten sind kleiner als die entsprechenden Werte für die Phosphine. Der Übergang von der Koordinationszahl drei zur Koordinationszahl vier am Phosphoratom wirkt sich auf die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte der Amino- und Iminokohlenstoffatome kaum aus. Mit Ausnahme von **7a** werden weder $^2J(\text{PC})$ - noch $^4J(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten beobachtet. Im IR-Spektrum von **6b** werden, im Vergleich zu **3b**, PN-Doppelbindungsschwingungen bei höheren Wellenzahlen beobachtet. Es macht sich die Stabilisierung nach Schema (1) bemerkbar. In den relativ großen Schwankungen der $^1J(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten zeigt sich die starke Auswirkung der Natur der Substituenten am Phosphor auf den s-Charakter der PC-Bindung.¹⁶

Die $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte von **8a**–**8c** sind gegenüber denen der Phosphine zu hohem Feld verschoben (Tabelle III). Für **9** wird dagegen eine Tieffeldverschiebung beobachtet.

TABELLE II

^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten des P-TMG- und des P-CH₃-Teils von **6a**–**6c**, **7a** und **7b**. (NMR-Spektren aufgenommen in CDCl₃).

Nr.	^1H -NMR		^{13}C -NMR		^{31}P -NMR	
	PCH ₃ δ ($^2J(\text{PH})$)	N(CH ₃) ₂ δ ($^5J(\text{PH})$)	PC ₂ H ₅ δ ($^1J(\text{PC})$)	N=C< δ	N(CH ₃) ₂ δ	δ
6a	1.67 (12.98)	2.91 (0.59)	19.82 (95.23)	162.02	40.65	14.78
6b	1.56 (11.58)	2.88 (0.37)	12.98 (79.01)	161.01	40.58	19.05
6c	1.75 (13.30)	2.85 (0.50)	20.65 (101.65)	162.59	40.74	7.81
7a	1.77 (13.37)	2.91 (0.67)	13.83 (101.21)	160.83 ^a	40.77	29.01
7b	2.42 (12.67)	2.79 (0.75)	16.31 (66.11)	163.12	41.07	17.59

^a $^2J(\text{PC}) = 9.62$ Hz.

TABELLE III

¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-spektroskopische Daten des P-TMG-Teils von **8a–8c** sowie **9–13**.
(NMR-Spektren aufgenommen in CDCl₃)

Nr.:	¹ H-NMR		¹³ C-NMR		³¹ P-NMR
	N(CH ₃) ₂		N=C<	N(CH ₃) ₂	δ
	δ	⁵ J(PH)		δ	
8a	2.91	- ^a	162.04	40.43	42.07
8b	2.80	- ^a	160.92 ^b	40.18	53.99
8c	2.73	(0.51)	161.88	40.08	38.68
9	2.83	(0.51)	164.74	40.39	41.58
10	2.76	(0.81)	- ^c	- ^c	28.02
11^d	2.58	(0.55)	- ^c	- ^c	- 17.33
12^d	2.41	(1.12)	- ^c	- ^c	7.58
13	2.75	(1.89)	164.60	39.99	- 35.63

^a Nicht beobachtet.

^b $^2J_{PC} = 3.53$ Hz.

^c Spektrum nicht aufgenommen.

^d Aufgenommen in C₆D₆.

Die δ(¹H)-Werte der Dimethylaminoprotonen erweisen sich als von der Umgebung des Phosphoratoms weitgehend unabhängig. Die beobachteten ⁵J(PH)-Kopplungskonstanten sind für die Phosphinsulfide noch kleiner als für die Phosphoni-umiodide.

Unter Berücksichtigung der Daten für **10–13** (Tabelle III) sowie von Ergebnissen früherer Untersuchungen^{2,15} kann folgender Trend für die ⁵J(PH)-Kopplungskonstanten in offenkettigen P—N=C—N—C—H-Systemen formuliert werden: λ⁵P > λ³P > P=Se > P=Te > λ⁴P[⊕] > P=S > P=O.

Der δ(³¹P)-Wert von **13** liegt in dem für pentakoordinierten Phosphor erwarteten Bereich. Verbindung **12** dagegen zeigt ein recht weit zu tiefem Feld verschobenes Signal.

EINKRISTALLRÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON **4c**, **8c** UND **9**.

Das allen drei röntgenographisch untersuchten Verbindungen gemeinsame Strukturelement ist die Tetramethylguanidinogruppe (TMG). **8c** ist im Gegensatz zu **4c** und **9**, die sich nur um ein Schwefelatom am Phosphor unterscheiden, zweifach TMG-substituiert.

Die Koordinationsgeometrien der Phosphoratome in **8c** und **9** sind verzerrt tetraedrisch und zeigen keine anomal großen Abweichungen vom idealen tetra-

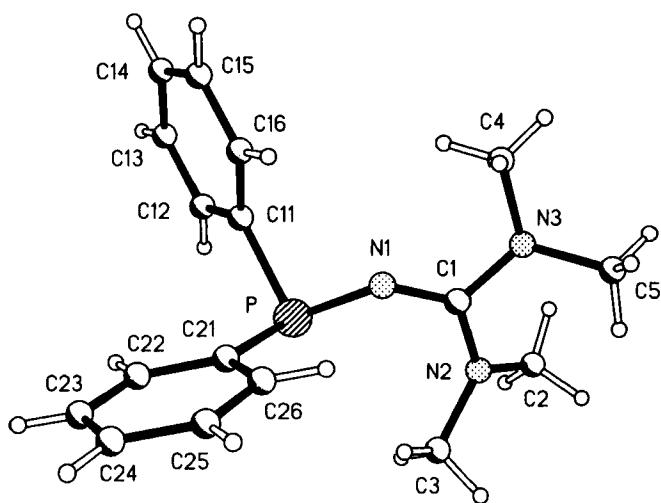


ABBILDUNG 1. Das Moleköl von Verbindung **4c** im Kristall. Die Radien sind willkürlich gewählt.

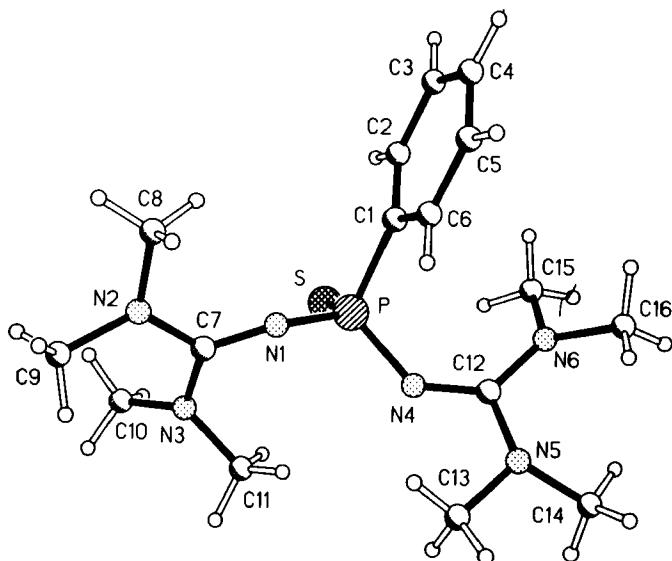


ABBILDUNG 2. Das Moleköl von Verbindung **8c** im Kristall. Die Radien sind willkürlich gewählt.

ederwinkel. Das Phosphoratom in **4c** besetzt die apikale Position einer verzerrten trigonalen Pyramide. Der lotrechte Abstand des Phosphoratoms von der Pyramidenbasis beträgt 69.8 pm. Die Phenylringe stehen in einem Winkel von 87.2° aufeinander. Die P—N1 Bindungslänge in **4c** ist mit 169.6(3) pm zwar kürzer als die einer isolierten P—N Einfachbindung,¹⁷ die entsprechenden Bindungslängen in **8c** [P—N1 162.56(13) pm, P—N4 163.51(13) pm] und in **9** [162.37(14) pm] besitzen aber aufgrund der hier gegebenen und bei **4c** fehlenden Delokalisierungsmöglichkeit am leicht polarisierbaren Schwefelatom noch kleinere Werte. Ähnlich

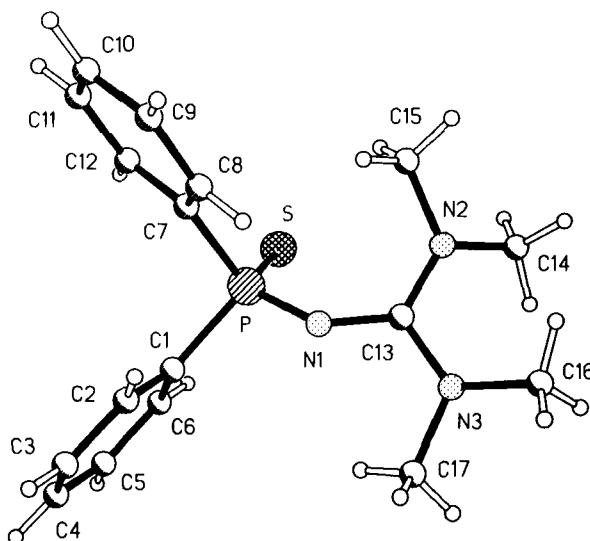


ABBILDUNG 3. Das Moleköl von Verbindung 9 im Kristall. Die Räden sind willkürlich gewählt.

TABELLE IV
Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter [pm^2] für 4c

	x	y	z	U(eq)
P	3947.8 (5)	210.8 (9)	1886.6 (6)	30.3 (2)
N(1)	4342 (2)	552 (3)	3178 (2)	32.8 (6)
N(2)	5512 (2)	-1311 (3)	3340 (3)	36.6 (6)
N(3)	5520 (2)	954 (3)	4423 (2)	34.1 (6)
C(1)	5091 (2)	62 (4)	3612 (3)	28.0 (6)
C(2)	6436 (2)	-1370 (6)	3356 (4)	49.6 (10)
C(3)	5043 (2)	-2719 (4)	2914 (3)	42.2 (8)
C(4)	5154 (2)	2514 (4)	4643 (3)	42.4 (8)
C(5)	6019 (2)	217 (6)	5352 (3)	47.9 (9)
C(11)	3717 (2)	2314 (4)	1447 (3)	29.5 (6)
C(12)	3874 (2)	2769 (4)	442 (3)	37.1 (7)
C(13)	3699 (3)	4331 (5)	81 (3)	46.5 (9)
C(14)	3371 (2)	5447 (4)	709 (4)	44.3 (9)
C(15)	3219 (2)	5016 (4)	1722 (3)	40.3 (8)
C(16)	3391 (2)	3452 (4)	2081 (3)	36.5 (8)
C(21)	2847 (2)	-404 (4)	2018 (3)	31.9 (7)
C(22)	2227 (2)	-482 (4)	1110 (3)	41.0 (8)
C(23)	1406 (2)	-1028 (5)	1195 (4)	48.3 (10)
C(24)	1193 (2)	-1536 (5)	2147 (4)	50.4 (10)
C(25)	1801 (2)	-1473 (5)	3043 (4)	49.1 (9)
C(26)	2628 (2)	-902 (4)	2972 (3)	37.0 (7)

TABELLE V
Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für 4c

P-N(1)	169.6 (3)	P-C(21)	183.7 (3)
P-C(11)	184.3 (3)	N(1)-C(1)	129.3 (4)
N(2)-C(1)	138.2 (4)	N(2)-C(3)	143.9 (5)
N(2)-C(2)	145.2 (4)	N(3)-C(1)	136.4 (4)
N(3)-C(4)	145.3 (5)	N(3)-C(5)	145.5 (5)
C(11)-C(16)	138.4 (5)	C(11)-C(12)	139.1 (5)
C(12)-C(13)	138.1 (5)	C(13)-C(14)	136.9 (6)
C(14)-C(15)	139.4 (6)	C(15)-C(16)	138.2 (5)
C(21)-C(26)	137.4 (5)	C(21)-C(22)	140.2 (5)
C(22)-C(23)	138.8 (5)	C(23)-C(24)	136.9 (6)
C(24)-C(25)	138.0 (6)	C(25)-C(26)	140.0 (5)
N(1)-P-C(21)	100.0 (2)	N(1)-P-C(11)	99.6 (2)
C(21)-P-C(11)	98.09 (14)	C(1)-N(1)-P	123.1 (2)
C(1)-N(2)-C(3)	121.2 (3)	C(1)-N(2)-C(2)	122.7 (3)
C(3)-N(2)-C(2)	115.8 (3)	C(1)-N(3)-C(4)	117.2 (3)
C(1)-N(3)-C(5)	122.7 (3)	C(4)-N(3)-C(5)	113.3 (3)
N(1)-C(1)-N(3)	118.4 (3)	N(1)-C(1)-N(2)	126.2 (3)
N(3)-C(1)-N(2)	115.4 (3)	C(16)-C(11)-C(12)	119.0 (3)
C(16)-C(11)-P	122.3 (3)	C(12)-C(11)-P	118.7 (3)
C(13)-C(12)-C(11)	120.3 (4)	C(14)-C(13)-C(12)	120.4 (4)
C(13)-C(14)-C(15)	120.0 (3)	C(16)-C(15)-C(14)	119.5 (4)
C(15)-C(16)-C(11)	120.8 (4)	C(26)-C(21)-C(22)	118.9 (3)
C(26)-C(21)-P	121.6 (3)	C(22)-C(21)-P	119.4 (3)
C(23)-C(22)-C(21)	119.7 (4)	C(24)-C(23)-C(22)	121.2 (4)
C(23)-C(24)-C(25)	119.5 (4)	C(24)-C(25)-C(26)	119.9 (4)
C(21)-C(26)-C(25)	120.8 (3)		

TABELLE VI
Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter [pm 2] für 8c

	x	y	z	U(eq)
P	7545.7 (2)	367.5 (3)	1490.5 (4)	19.1 (1)
S	7589.2 (3)	-509.6 (3)	-120.5 (4)	28.0 (1)
N(1)	8435.3 (8)	1011.1 (9)	2016.1 (13)	22.4 (3)
N(2)	9947.5 (8)	1259.5 (10)	2152.5 (14)	27.0 (3)
N(3)	9024.8 (9)	1472.7 (10)	-57.7 (14)	29.9 (3)
N(4)	6696.0 (8)	1099.0 (9)	1175.4 (14)	23.5 (3)
N(5)	5574.7 (9)	2072.9 (10)	1651 (2)	38.7 (4)
N(6)	5429.0 (9)	482.7 (10)	2050.6 (14)	29.5 (3)
C(1)	7491.9 (9)	-266.9 (10)	3157 (2)	21.0 (3)
C(2)	7558.6 (10)	-1236.6 (11)	3253 (2)	26.3 (3)
C(3)	7489.4 (11)	-1698.0 (12)	4537 (2)	31.9 (4)
C(4)	7343.4 (10)	-1187.6 (13)	5716 (2)	32.5 (4)
C(5)	7290.3 (11)	-217.1 (13)	5644 (2)	32.2 (4)
C(6)	7367.7 (10)	244.1 (12)	4373 (2)	26.9 (3)
C(7)	9101.8 (10)	1227.8 (10)	1357 (2)	22.1 (3)
C(8)	10105.4 (12)	834.8 (14)	3581 (2)	35.4 (4)

TABELLE VI (Continued)

	x	y	z	U(eq)
C(9)	10642.1(11)	1903.3(13)	1848(2)	35.2(4)
C(10)	9659(2)	1161.4(15)	-952(2)	45.6(5)
C(11)	8175.0(13)	1825.3(14)	-855(2)	40.4(4)
C(12)	5935.2(10)	1187.3(11)	1616(2)	24.1(3)
C(15)	5480.3(11)	-474.4(12)	1553(2)	33.6(4)
C(13)	6153.6(13)	2859.3(14)	1450(4)	67.7(8)
C(14)	4619.4(12)	2244.8(15)	1105(3)	61.2(7)
C(16)	4834(2)	600(2)	3082(2)	60.5(7)

TABELLE VII
Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für 8c

P-N(1)	162.56(13)	P-N(4)	163.51(13)
P-C(1)	182.6(2)	P-S	197.56(7)
N(1)-C(7)	130.7(2)	N(2)-C(7)	135.9(2)
N(2)-C(8)	145.6(2)	N(2)-C(9)	145.7(2)
N(3)-C(7)	136.3(2)	N(3)-C(10)	145.1(2)
N(3)-C(11)	145.3(2)	N(4)-C(12)	129.2(2)
N(5)-C(12)	137.5(2)	N(5)-C(13)	145.2(3)
N(5)-C(14)	146.0(2)	N(6)-C(12)	136.6(2)
N(6)-C(16)	144.4(2)	N(6)-C(15)	144.7(2)
C(1)-C(2)	138.6(2)	C(1)-C(6)	139.8(2)
C(2)-C(3)	139.6(2)	C(3)-C(4)	137.7(3)
C(4)-C(5)	138.5(3)	C(5)-C(6)	138.8(2)
N(1)-P-N(4)	105.80(7)	N(1)-P-C(1)	100.18(7)
N(4)-P-C(1)	108.54(7)	N(1)-P-S	116.87(5)
N(4)-P-S	113.24(5)	C(1)-P-S	111.17(6)
C(7)-N(1)-P	130.45(11)	C(7)-N(2)-C(8)	118.62(13)
C(7)-N(2)-C(9)	123.20(14)	C(8)-N(2)-C(9)	115.99(14)
C(7)-N(3)-C(10)	122.7(2)	C(7)-N(3)-C(11)	120.53(14)
C(10)-N(3)-C(11)	114.5(2)	C(12)-N(4)-P	135.49(12)
C(12)-N(5)-C(13)	117.06(14)	C(12)-N(5)-C(14)	120.91(14)
C(13)-N(5)-C(14)	113.7(2)	C(12)-N(6)-C(16)	124.3(2)
C(12)-N(6)-C(15)	121.95(13)	C(16)-N(6)-C(15)	113.7(2)
C(2)-C(1)-C(6)	118.91(14)	C(2)-C(1)-P	122.34(12)
C(6)-C(1)-P	118.75(12)	C(1)-C(2)-C(3)	120.6(2)
C(4)-C(3)-C(2)	119.9(2)	C(3)-C(4)-C(5)	120.2(2)
C(4)-C(5)-C(6)	120.0(2)	C(5)-C(6)-C(1)	120.3(2)
N(1)-C(7)-N(2)	117.99(13)	N(1)-C(7)-N(3)	125.87(14)
N(2)-C(7)-N(3)	116.06(13)	N(4)-C(12)-N(6)	126.79(14)
N(4)-C(12)-N(5)	118.2(2)	N(6)-C(12)-N(5)	114.97(14)

kurze P—N Bindungsabstände wurden von F. Ramirez *et al.* an N-Phosphorylguanidinen, bei denen eine Elektronendelokalisierung über den Phosphorylsauerstoff möglich ist, beobachtet.¹ Die P—N—C (TMG) Bindungswinkel korrelieren mit den P—N Bindungsabständen und verdeutlichen, daß das ipso-N-Atom in TMG

TABELLE VIII

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter [pm^2] für 9

	x	y	z	U(eq)
P	7668.1(3)	1944.0(4)	4480.3(2)	21.8(1)
S	8916.2(3)	2026.2(4)	3721.3(2)	31.7(1)
N(1)	6512.4(9)	2490.7(13)	4088.0(7)	25.4(2)
N(2)	6416.6(10)	1937.7(13)	2525.4(8)	28.3(3)
N(3)	5567.7(9)	3892.8(12)	3081.9(8)	26.4(2)
C(1)	7893.2(12)	2977.7(14)	5503.8(9)	28.0(3)
C(2)	7184.5(15)	2843(2)	6200.4(10)	37.8(4)
C(3)	7356(2)	3584(2)	6996.5(11)	52.7(5)
C(4)	8225(2)	4468(2)	7101.4(13)	59.5(6)
C(5)	8924(2)	4629(2)	6415.5(14)	52.6(5)
C(6)	8764.7(13)	3874(2)	5612.6(11)	37.8(4)
C(7)	7459.8(10)	187.3(14)	4932.1(8)	23.1(3)
C(8)	6435.0(11)	-387(2)	4956.6(10)	31.5(3)
C(9)	6279.2(12)	-1737(2)	5294.9(11)	35.2(3)
C(10)	7150.5(13)	-2515(2)	5615.1(10)	32.6(3)
C(11)	8170.0(12)	-1942(2)	5603.5(9)	29.7(3)
C(12)	8324.6(11)	-599.5(15)	5269.4(9)	25.4(3)
C(13)	6196.1(10)	2748.4(14)	3246.3(9)	22.9(3)
C(14)	6573.8(14)	2520(2)	1633.6(10)	37.1(3)
C(15)	6707.2(14)	462(2)	2615.1(11)	39.0(4)
C(16)	4697.9(12)	3910(2)	2397.7(10)	31.9(3)
C(17)	5533.6(13)	5022(2)	3739.8(10)	35.4(3)

TABELLE IX

Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] für 9

P-N(1)	162.37(14)	P-C(7)	182.2(2)
P-C(1)	182.4(2)	P-S	196.34(13)
N(1)-C(13)	132.0(2)	N(2)-C(13)	135.7(2)
N(2)-C(15)	145.4(2)	N(2)-C(14)	145.7(2)
N(3)-C(13)	135.9(2)	N(3)-C(17)	145.4(2)
N(3)-C(16)	146.1(2)	C(1)-C(6)	138.9(2)
C(1)-C(2)	139.5(2)	C(2)-C(3)	138.7(2)
C(3)-C(4)	137.9(3)	C(4)-C(5)	137.7(4)
C(5)-C(6)	140.0(2)	C(7)-C(12)	139.3(2)
C(7)-C(8)	139.5(2)	C(8)-C(9)	139.5(2)
C(9)-C(10)	138.7(2)	C(10)-C(11)	138.8(2)
C(11)-C(12)	138.5(2)		
N(1)-P-C(7)	106.71(7)	N(1)-P-C(1)	103.51(8)
C(7)-P-C(1)	101.90(7)	N(1)-P-S	119.88(6)
C(7)-P-S	112.12(5)	C(1)-P-S	110.93(7)
C(13)-N(1)-P	129.04(11)	C(13)-N(2)-C(15)	122.24(12)
C(13)-N(2)-C(14)	122.78(13)	C(15)-N(2)-C(14)	114.07(13)
C(13)-N(3)-C(17)	120.13(12)	C(13)-N(3)-C(16)	122.99(12)
C(17)-N(3)-C(16)	114.82(12)	C(6)-C(1)-C(2)	119.3(2)
C(6)-C(1)-P	121.54(13)	C(2)-C(1)-P	119.17(12)

TABELLE IX (Continued)

C(3)-C(2)-C(1)	120.3 (2)	C(4)-C(3)-C(2)	120.1 (2)
C(5)-C(4)-C(3)	120.3 (2)	C(4)-C(5)-C(6)	120.0 (2)
C(1)-C(6)-C(5)	119.9 (2)	C(12)-C(7)-C(8)	118.86 (13)
C(12)-C(7)-P	120.29 (10)	C(8)-C(7)-P	120.84 (10)
C(9)-C(8)-C(7)	120.70 (13)	C(10)-C(9)-C(8)	119.72 (14)
C(9)-C(10)-C(11)	119.81 (14)	C(12)-C(11)-C(10)	120.48 (13)
C(11)-C(12)-C(7)	120.41 (13)	N(1)-C(13)-N(2)	125.46 (13)
N(1)-C(13)-N(3)	117.97 (12)	N(2)-C(13)-N(3)	116.53 (12)

in **4c** noch als überwiegend sp^2 -hybridisiert angesehen werden kann [C1—N1—P 123.1(2) $^\circ$]. An den ipso-N-Atomen von **8c** [C7—N1—P 130.45(11) $^\circ$, C12—N4—P 135.49(12) $^\circ$] und **9** [C13—N1—P 129.04(11) $^\circ$] jedoch sind Abweichungen vom idealen trigonalen Winkel zu erkennen, die auf Grund vergleichbarer Ligandengröße aller drei untersuchten Verbindungen sterisch nicht befriedigend erklärt werden können, sondern eher durch den partiellen Doppelbindungscharakter der P—N Bindungen und die damit verbundenen Anteile einer sp -Hybridisierung.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Operationen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in geschlossenen Systemen in einer Atmosphäre von nachgereinigtem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet¹⁸ und über Molekularsieb aufbewahrt. Zur Abtrennung von Feststoffen wurden Umkehrfritten verwendet. Alle Glasapparaturen wurden vor Gebrauch evakuiert, ausgeflämmt und mit nachgereinigtem Stickstoff belüftet. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte auf einem AC-200 Gerät der Firma Bruker (1 H bei 200.1 MHz, 13 C bei 50.3 MHz, 31 P bei 80.1 MHz). Hochfeldverschiebungen sind mit negativem, Tieffeldverschiebungen mit positivem Vorzeichen relativ zu Tetramethylsilan TMS (1 H- und 13 C-) und H_3PO_4 (31 P-NMR-Spektren) angegeben. NMR-Spektroskopische Daten sind entweder in den Tabellen I, II und III oder im Experimentellen Teil angegeben. Die EI- und FAB-Massenspektren wurden bei 70 eV auf einem Finnigan MAT 8430 Gerät aufgenommen. Als Matrix bei den FAB-Messungen diente NBA (Nitrobenzylalkohol). Die IR-Spektren wurden auf einem Nicolet 320 FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Die Schmelzpunkte wurden in zugeschmolzenen Kapillaren mit einem Schmelzpunktbestimmungsgerät 510 der Firma Büchi bestimmt und sind nicht korrigiert. Mit 'i.V.' ist, soweit nicht anders angegeben, ein Druck von 0.1 mm Hg gemeint. Die folgenden Verbindungen wurden nach Literaturangaben synthetisiert: N-Tetramethylsilyl-N',N',N'',N''-tetramethylguanidin,⁸ Bis-(brenzcatechyl)chlorphosphoran.¹⁹

Methylbis[N-(N',N',N'',N''-tetramethyl)guanidinyl]phosphin 3a, tert.-Butylbis[N-(N',N',N'',N''-tetramethyl)guanidinyl]phosphin 3b und Phenylbis[N-(N',N',N'',N''-tetramethyl)guanidinyl]phosphin 3c. Zu einer Lösung von 14.4 g (125 mmol) **1** in 50 ml PE 40/60 wurde bei 0°C innerhalb von 1 h eine Lösung von 30 mmol RP_{Cl}₂ (R = Me: 3.51 g, R = Bu^t: 4.77 g, R = Ph: 5.37 g) in 50 ml PE 40/60 getropft. Danach wurde 4 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde ausgefallenes N,N,N',N'-Tetramethylguanidiniumchlorid abgetrennt und dreimal mit je 20 ml Diethylether gewaschen. Das Lösungsmittel wurde i.V. entfernt und das verbleibende Öl im Hochvakuum destilliert.

3a: Ausb. 6.25 g (75.9%); farblose Flüssigkeit, K.p.: 99°C (0.1 mm Hg). 1 H-NMR-Spektrum (200.1 MHz; C_6D_6): δ = 1.56 (d, $^3J(PH)$ = 7.04, 3H, PC_2H_5).

$C_{11}H_{27}N_6P$ (274.36) Ber.: C 48.16 H 9.92 N 30.63
Gef.: C 47.52 H 10.24 N 30.72

3b: Ausb. 6.78 g (71.4%); farblose Flüssigkeit, Fp.: 29°C; K.p.: 96°C (0.002 mm Hg). 1 H-NMR-Spektrum (200.1 MHz; CD_3CN): δ = 0.90 (d, $^3J(PH)$ = 11.82, 9H, $C(CH_3)_3$); 13 C-NMR Spektrum (50.3 MHz; CD_3CN): δ = 25.80 (d, $^3J(PC)$ = 16.48, $C(CH_3)_3$); δ = 33.57 (d, $^3J(PC)$ = 5.45, $PC(CH_3)_3$); EI-MS: m/z (%): 316 (2.65) [M^+], 259 (53) [$M-Bu^+$], 202 (8) [$M-TMG^+$], 189 (100) [$(TMG)PNMe_2^+$], 119 (74) [$P(NMe_2)_2^+$], 71 (8) [$HNCNMe_2^+$], 57 (4) [Bu^+], 44 (10) [NMe_2^+]. IR (*n*-Hexan, cm^{-1}): ν (C=N): 1620 (st), 1580 (st); ν (P=N): 1465 (st), 1452 (st)

$C_{14}H_{33}N_6P$ (316.43) Ber. C 53.14 H 10.51 N 26.56
Gef. C 52.57 H 10.46 N 26.37

3c: Ausb. 7.33 g (72.6%); gelbe Flüssigkeit, Kp.: 139°C (0.02 mm Hg). 1H -NMR-Spektrum (200.1 MHz; CD_3CN): δ = 7.65–7.19 (m, 5H, C_6H_5).

$C_{16}H_{29}N_6P$ (336.42) Ber.: C 57.12 H 8.69 N 24.98
Gef.: C 57.32 H 8.90 N 24.86

Diisopropyl-[*N*-(*N'*,*N'*,*N'',N''-tetramethyl)guanidinyl]phosphin 4a, *tert*-Butylphenyl-[*N*-(*N'*,*N'*,*N'',N''-tetramethyl)guanidinyl]phosphin 4b und Diphenyl-*N*-(*N'*,*N'*,*N'',N''-tetramethyl)guanidinylphosphin 4c.*** Zu einer Lösung von 6.0 g (32 mmol) **2** in 50 ml PE 40/60 wurde bei 0°C eine Lösung von 30 mmol RR'PCl ($R = R' = Pr$: 4.58 g, $R = Ph$, $R' = Bu$: 6.05 g, $R = R' = Ph$: 6.62 g) in 50 ml PE 40/60 getropft. Danach wurde 3 h zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i.V. entfernt und das verbleibende Öl durch Vakuumdestillation (**4a** und **4b**) bzw. der Feststoff **4c** durch Umkristallisieren aus Diethylether gereinigt.

4a: Ausb. 5.20 g (74.9%) farblose Flüssigkeit, Kp.: 66°C (0.3 mm Hg). 1H -NMR-Spektrum (200.1 MHz; CD_3CN): δ = 0.92 (dd, $^3J(HH) = 6.91$, $^3J(PH) = 7.90$, 12H, $CH(CH_3)_2$); δ = 1.45–1.60 (m, 2H, $PCH(CH_3)_2$); ^{13}C -NMR-Spektrum (50.3 MHz; CD_3CN): δ = 19.08 (d, $^2J(PC) = 9.17$, $CH(CH_3)_2$); δ = 27.88 (d, $^3J(PC) = 13.14$, $PCH(CH_3)_2$); EI-MS: m/z (%): 231 (62) [M]⁺, 188 (85) [Pr¹P(TM)]⁺, 145 (100) [P(TM)]⁺, 118 (61) [Pr¹PNMe₂]⁺, 71 (95) [HNCNMe₂]⁺, 44 (24) [NMe₂]⁺.

$C_{11}H_{26}N_3P$ (231.32) Ber.: C 57.12 H 11.33 N 18.17
Gef.: C 57.04 H 11.85 N 18.11

4b: Ausb. 6.56 g (78.3%) farbloses Öl, Kp.: 106°C (0.1 mm Hg). 1H -NMR-Spektrum (200.1 MHz; CD_3CN): δ = 0.92 (d, $^3J(PH) = 12.11$, 9H, $C(CH_3)_3$); δ = 7.25–7.47 (m, 5H, C_6H_5). ^{13}C -NMR-Spektrum (50.3 MHz; CD_3CN): δ = 26.20 (d, $^2J(PC) = 15.35$, $C(CH_3)_3$); δ = 31.96 (d, $^1J(PC) = 8.29$, $PC(CH_3)_3$); Aryl-C: δ = 127.78 (d, $^2J(PC) = 6.54$, o-C); δ = 128.68 (s, p-C); δ = 132.30 (d, $^3J(PC) = 20.28$, m-C); δ = 143.54 (d, $^1J(PC) = 28.43$, ipso-C).

$C_{15}H_{26}N_3P$ (279.36) Ber.: C 64.49 H 9.38 N 15.04
Gef.: C 64.44 H 9.78 N 14.92

4c: Ausb. 5.48 g (61.2%) farbloser Feststoff, Fp.: 74°C. 1H -NMR-Spektrum (200.1 MHz; CD_3CN): δ = 7.64–7.20 (m, 10H, C_6H_5). ^{13}C -NMR-Spektrum (50.3 MHz; CD_3CN): Aryl-C: δ = 128.78 (d, $^3J(PC) = 6.02$, o-C); δ = 129.06 (s, p-C); δ = 131.03 (d, $^3J(PC) = 21.05$, m-C); δ = 131.83 (d, $^1J(PC) = 8.82$, ipso-C). EI-MS: m/z (%): 299 (70) [M]⁺, 255 (6) [M-NMe₂]⁺, 222 (30) [PhP(TM)]⁺, 186 (99) [Ph₂PH]⁺, 185 (84) [Ph₂P]⁺, 178 (21) [PhPNCNMe₂]⁺, 152 (27) [PhPNMe₂]⁺, 108 (82) [PhP]⁺, 77 (6) [Ph]⁺, 71 (21) [HNCNMe₂]⁺, 44 (18) [NMe₂]⁺.

$C_{11}H_{22}N_3P$ (299.36) Ber.: C 68.20 H 7.41 N 14.04
Gef.: C 67.65 H 7.43 N 13.61

Bis(diethylamino)-[*N*-(*N'*,*N'*,*N'',N''-tetramethyl)guanidinyl]phosphin 4d:* Zu einer Lösung von 4.05 g (35.2 mmol) **1** in 40 ml PE 40/60 wurde bei 0°C eine Lösung von 3.64 g (17.3 mmol) Bis(diethylamino)-chlorphosphin getropft. Es wurde 3 h zum Rückfluß erhitzt. Ausgefallenes N,N,N',N'-Tetramethyl-guanidiniumchlorid wurde abgetrennt und mit zweimal 10 ml Diethylether gewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und die farblose Flüssigkeit durch Vakuumdestillation gereinigt. Ausb. 3.68 g (73.6%), Kp.: 97°C (0.6 mm Hg). 1H -NMR-Spektrum (200.1 MHz; CD_3CN): δ = 0.95 (t, $^3J(HH) = 7.07$, 12H, CH_2CH_3); δ = 2.83–3.16 (m, 8H, $N(CH_2CH_3)_2$). ^{13}C -NMR-Spektrum (50.3 MHz; CD_3CN): δ = 15.50 (d, $^3J(PC) = 3.67$, CH_2CH_3); δ = 40.31 (d, $^2J(PC) = 18.35$, $N(CH_2CH_3)_2$).

$C_{13}H_{32}N_5P$ (289.40) Ber.: C 53.95 H 11.14 N 24.20
Gef.: C 54.20 H 11.29 N 24.12

Methyl/[*N*-(*N'*,*N'*,*N'',N''-tetramethyl)guanidinyl]chlorarsin 5:* Bei RT wurde zu einer Lösung von 6.15 g (33 mmol) **1** in 20 ml PE 40/60 eine Lösung von 2.50 g (16 mmol) $MeAsCl_2$ in 15 ml PE 40/60 getropft. Die Mischung wurde 2 h zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der ausgefallene farblose Feststoff abgetrennt, getrocknet und aus PE 40/60 umkristallisiert. Ausb.: 2.25 g (59.8%). Zers.: >100°C. 1H -NMR-Spektrum (200.1 MHz; $CDCl_3$): δ = 2.00 (s, 3H, $AsCH_3$).

$C_6H_{15}AsClN_3$ (235.55) Ber.: C 30.08 H 6.31 N 17.54
Gef.: C 30.27 H 6.61 N 17.61

Dimethylbis[N-(N',N',N",N"-tetramethyl)guanidinyl]phosphoniumiodid **6a**, *Methyl-tert.-butylbis[N-(N',N',N",N"-tetramethyl)guanidinyl]phosphoniumiodid* **6b**, *Methylphenylbis[N-(N',N',N",N"-tetramethyl)guanidinyl]phosphoniumiodid* **6c**, *Methylbis(diethylamino)[N-(N',N',N",N"-tetramethyl)guanidinyl]phosphoniumiodid* **7a** und *Methyldiphenyl[N-(N',N',N",N"-tetramethyl)guanidinyl]phosphoniumiodid* **7b**: Zu einer Lösung von 0.80 g (2.8 mmol) Methyliodid in 20 ml Diethylether wurde bei 0°C eine Lösung von 2.7 mmol des entsprechenden Phosphins (**3a**: 0.74 g, **3b**: 0.85 g, **3c**: 0.91 g, **4c**: 0.81 g und **4d**: 0.78 g) in 10 ml Diethylether getropft. Der dabei ausgefallene Feststoff wurde abgetrennt und mit 10 ml Diethylether gewaschen.

6a: Ausb. 0.97 g (86.2%) farbloser Feststoff, Fp.: 89°C. FAB-MS (pos): m/z (%): 289 (100) [Phosphoniumkation ($C_{12}H_{20}N_6P$, 289.39)]⁺, 245 (2) [Phosphoniumkation-NMe₂]⁺, 230 (8) [Phosphoniumkation-NMe₂-Me]⁺, 160 (3) [MeP(TM)]⁺, 90 (3) [MePNMe₂]⁺, 71 (4) [HNCNMe₂]⁺.

$C_{12}H_{20}N_6PI$ (416.29) Ber.: C 34.62 H 7.26 N 20.19
Gef.: C 34.30 H 7.34 N 19.87

6b: Ausb. 1.13 g (91.2%), Fp.: 118°C. ¹H-NMR-Spektrum (200.1 MHz; CDCl₃): δ = 1.14 (d, ³J(PH) = 16.67, 9H, C(CH₃)₃); ¹³C-NMR-Spektrum (50.3 MHz; CDCl₃): δ = 24.68 (s, C(CH₃)₃); δ = 34.10 (d, ¹J(PC) = 110.15, PC(CH₃)₃); FAB-MS (pos): m/z (%): 331 (100) [Phosphoniumkation ($C_{15}H_{16}N_6P$, 331.46)]⁺, 272 (4) [Phosphoniumkation-Bu]⁺, 116 (5) [H₂NC(N(CH₃)₂)₂]⁺, 71 (2) [HNCN(CH₃)₂]⁺. IR (CDCl₃, cm⁻¹): ν (C=N): 1591 (st, br); 1529 (st, br); ν (P=N): 1476 (sst); 1424 (st); 1407 (st).

$C_{15}H_{16}N_6PI$ (458.36) Ber.: C 39.31 H 7.92 N 18.33
Gef.: C 39.34 H 8.05 N 18.36

6c: Ausb. 1.16 g (89.5%) farbloser Feststoff, Fp.: 117°C. ¹H-NMR-Spektrum (200.1 MHz; CDCl₃): δ = 7.46–7.77 (m, 5H, C₆H₅); ¹³C-NMR-Spektrum (50.3 MHz; CDCl₃): Aryl-C: δ = 128.99 (d, ¹J(PC) = 12.42, m-C); δ = 129.85 (d, ³J(PC) = 9.93, o-C); δ = 131.89 (d, ⁴J(PC) = 2.75, p-C); δ = 133.65 (d, ¹J(PC) = 124.81, ipso-C). FAB-MS (pos): m/z (%): 351 (100) [Phosphoniumkation ($C_{17}H_{32}N_6P$, 351.46)]⁺, 292 (7) [Phosphoniumkation-NMe₂-Me]⁺, 281 (3) [Ph(TM)P(Me)(NMe₂)]⁺, 222 (3) [PhP(TM)]⁺, 152 (3) [PhPNMe₂]⁺, 71 (2) [HNCNMe₂]⁺.

$C_{17}H_{32}N_6PI$ (478.36) Ber.: C 42.69 H 6.74 N 17.57
Gef.: C 42.32 H 6.73 N 17.02

7a: Ausb. 1.01 g (86.3%) farbloser Feststoff, Fp.: 69°C. ¹H-NMR-Spektrum (200.1 MHz; CDCl₃): δ = 1.03 (t, ³J(=H) = 7.04, 12H, CH₂CH₃); δ = 2.96–3.10 (m, 8H, N(CH₂CH₃)₂). ¹³C-NMR-Spektrum (50.3 MHz; CDCl₃): δ = 13.56 (d, ³J(PC) = 2.55, CH₂CH₃); δ = 38.70 (d, ²J(PC) = 4.72, N(CH₂CH₃)₂); FAB-MS (pos): m/z (%): 304 (100) [Phosphoniumkation ($C_{14}H_{35}N_5P$, 304.43)]⁺, 245 (3) [(Et₂N)₂PNCNMe₂]⁺, 217 (7) [Et₂NP(TM)]⁺.

$C_{14}H_{35}N_5PI$ (431.34) Ber.: C 38.98 H 8.18 N 16.24
Gef.: C 38.76 H 8.48 N 16.13

7b: Ausb. 1.07 g (89.7%) farbloser Feststoff, Zers.: >160°C. ¹H-NMR-Spektrum (200.1 MHz; CDCl₃): δ = 7.43–7.77 (m, 10H, C₆H₅). ¹³C-NMR-Spektrum (50.3 MHz; CDCl₃): Aryl-C: δ = 127.71 (d, ¹J(PC) = 103.47, ipso-C); δ = 129.48 (d, ³J(PC) = 12.82, m-C); δ = 130.91 (d, ²J(PC) = 10.55, o-C); δ = 133.23 (d, ⁴J(PC) = 2.88, p-C). FAB-MS (pos): m/z (%): 314 (100) [Phosphoniumkation ($C_{18}H_{25}N_5P$, 314.38)]⁺, 255 (4) [Phosphoniumkation-NMe₂-Me]⁺, 200 (7) [Ph₂PM]⁺, 154 (38) [Ph₂]⁺, 77 (6) [Ph]⁺.

$C_{18}H_{25}N_5PI$ (441.29) Ber.: C 48.99 H 5.71 N 9.52
Gef.: C 48.80 H 5.69 N 9.40

Methylbis[N-(N',N',N",N"-tetramethyl)guanidinyl]phosphinsulfid **8a**, *tert.-Butylbis[N-(N',N',N",N"-tetramethyl)guanidinyl]phosphinsulfid* **8b**, *Phenylbis[N-(N',N',N",N"-tetramethyl)guanidinyl]phosphinsulfid* **8c**, und *Diphenyl-[N-(N',N',N",N"-tetramethyl)guanidinyl]phosphinsulfid* **9**: Eine Lösung von 0.32 g (1.2 mmol) Schwefel und 3.5 mmol des entsprechenden Phosphins (**3a**: 0.96 g, **3b**: 1.11 g, **3c**: 1.18 g und **4c**: 1.05 g) in 20 ml Toluol wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und dann 16 h auf –20°C gekühlt. Dabei ausgefallener überschüssiger Schwefel wurde abgetrennt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Produkt durch zweimaliges Umkristallisieren aus Diethylether gereinigt.

8a: Ausb. 0.84 g (78.6%) farbloser Feststoff, Fp.: 71°C. ¹H-NMR-Spektrum (200.1 MHz; CDCl₃): δ = 1.90 (d, ³J(PH) = 13.51, 3H PCH₃); ¹³C-NMR-Spektrum (50.3 MHz; CDCl₃): δ = 29.29 (d, ¹J(PC) = 107.72, PCH₃). EI-MS: m/z (%): 306 (12) [M]⁺, 236 (10) [MeP(=S)(TMG)(NMe₂)]⁺, 192 (99) [MeP(=S)(TMG)]⁺, 148 (27) [MeP(=S)NCNMe₂]⁺, 122 (100) [MeP(=S)NMe₂]⁺, 115 (31) [HNC(NMe₂)]⁺, 71 (36) [HNCNMe₂]⁺, 44 (37) [NMe₂]⁺.

$C_{11}H_{27}N_6PS$ (306.42) Ber.: C 43.12 H 8.88 N 27.43 S 10.46
 Gef.: C 42.10 H 8.91 N 26.45 S 10.62

8b: Ausb. 1.06 g (86.8%) farbloser Feststoff, Fp.: 112°C. 1H -NMR-Spektrum (200.1 MHz; $CDCl_3$): δ = 1.23 (d, $^3J(PH)$ = 17.14, 9H, $C(CH_3)_3$). ^{13}C -NMR-Spektrum (50.3 MHz; $CDCl_3$): δ = 25.82 (s, $C(CH_3)_3$); δ = 38.02 (d, $^3J(PC)$ = 120.49, $C(CH_3)_3$). EI-MS: m/z (%): 348 (18) $[M]^+$, 291 (100) $[(TMG)_2P(=S)]^+$, 234 (16) $[Bu^P(=S)(TMG)]^+$, 221 (95) $[(TMG P(=S)NMe_2)]^+$, 151 (80) $[(Me_2N)_2P(=S)]^+$, 119 (9) $[P(NMe_2)_2]^+$, 71 (41) $[HNCNMe_2]^+$, 57 (9) $[Bu^I]^+$.

$C_{14}H_{33}N_6PS$ (348.50) Ber.: C 48.25 H 9.54 N 24.12 S 9.20
 Gef.: C 48.23 H 10.21 N 23.99 S 9.20

8c: Ausb. 1.19 g (91.2%) farbloser Feststoff, Fp.: 115°C. 1H -NMR-Spektrum (200.1 MHz; $CDCl_3$): δ = 7.26–8.05 (m, 5H, C_6H_5). ^{13}C -NMR-Spektrum (50.3 MHz; $CDCl_3$): Aryl-C: δ = 126.99 (d, $^3J(PC)$ = 12.97, o-C); δ = 128.44 (d, $^4J(PC)$ = 2.76, p-C); δ = 129.88 (d, $^3J(PC)$ = 10.01, m-C); δ = 143.33 (d, $^3J(PC)$ = 128.44, ipso-C). EI-MS: m/z (%): 368 (25) $[M]^+$, 336 (20) $[M-S]^+$, 335 (100) $[M-SH]^+$, 292 (4) $[M-S-NMe_2]^+$, 184 (76) $[PhP(=S)NMe_2]^+$, 152 (15) $[PhPNMe_2]^+$, 77 (6) $[Ph]^+$, 71 (23) $[HNCNMe_2]^+$, 63 (15) $[PS]^+$.

$C_{16}H_{29}N_6PS$ (368.49) Ber.: C 52.15 H 7.93 N 22.80
 Gef.: C 51.32 H 7.38 N 22.03

9: Ausb. 1.02 g (88.1%) farbloser Feststoff, Fp.: 109°C. 1H -NMR-Spektrum (200.1 MHz; $CDCl_3$): δ = 7.28–8.08 (m, 10H, C_6H_5). ^{13}C -NMR-Spektrum (50.3 MHz; $CDCl_3$): Aryl-C: δ = 127.73 (d, $^3J(PC)$ = 7.01, o-C); δ = 129.71 (d, $^4J(PC)$ = 2.77, p-C); δ = 130.58 (d, $^3J(PC)$ = 10.39, m-C); δ = 140.44 (d, $^3J(PC)$ = 140.44, ipso-C).

$C_{17}H_{25}N_5PS$ (331.42) Ber.: C 61.61 H 6.69 N 12.68
 Gef.: C 60.78 H 6.09 N 12.11

Phenylbis[N-(N',N',N",N"-tetramethyl)guanidinyl]phosphinselenid 10: In einer Lösung von 1.99 g (5.9 mmol) **3c** in 30 mL Toluol wurden 0.58 g (7.3 mmol) schwarzes Selen suspendiert. Die Mischung wurde 3d bei Raumtemperatur gerührt, überschüssiges Selen abgetrennt und das Lösungsmittel i.V. entfernt. Ausb.: 1.96 g (79.8%) farbloser Feststoff, Fp.: 124°C. 1H -NMR-Spektrum (200.1 MHz; $CDCl_3$): δ = 8.11–7.23 (m, 5H, C_6H_5). $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR-Spektrum (80.1 MHz; $CDCl_3$): δ = 28.02 ($^3J(^3P^{77}Se)$ = 680.88). EI-MS: m/z (%): 416 (4.5) $[M]^+$, 346 (7.5) $[(TMG)(Ph)P(=Se)(NMe_2)]^+$, 302 (4) $[(TMG)(Ph)P(=Se)]^+$, 196 (24) $[PhPNMe_2]^+$, 141 (100) $[P(NCNMe)]^+$, 71 (40) $[HNCNMe_2]^+$, 55 (38) $[NCNMe]^+$.

$C_{16}H_{29}N_6PSe$ (415.38) Ber.: C 46.27 H 7.04 N 20.23
 Gef.: C 46.49 H 7.13 N 20.15

Phenylbis[N-(N',N',N",N"-tetramethyl)guanidinyl]phosphintellurid 11: In einer Lösung von 1.43 g (4.3 mmol) **3c** in 30 mL Toluol wurden 0.63 g (4.9 mmol) Tellur suspendiert. Die Mischung wurde 3d bei Raumtemperatur gerührt, überschüssiges Tellur abgetrennt und das Lösungsmittel i.V. entfernt. Ausb.: 1.43 g (71.6%) gelber Feststoff, Fp.: 97°C. 1H -NMR-Spektrum (200.1 MHz; C_6D_6): δ = 8.64–7.05 (m, 5H, C_6H_5). $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR-Spektrum (80.1 MHz; C_6D_6): δ = -17.33 ($^3J(^3P^{125}Te)$ = 1713.30). EI-MS: m/z (%): 466 (100) $[M]^+$, 336 (30) $[PhP(TMGS)]^+$, 259 (35) $[P(TMGS)]^+$, 222 (27) $[Ph(TMGS)PNMe_2]^+$, 178 (37) $[PhPTMG]^+$, 152 (87) $[PhPNMe_2]^+$, 109 (90) $[PhPH]^+$, 71 (23) $[HNCNMe_2]^+$.

$C_{16}H_{29}N_6PTe$ (464.02) Ber.: C 41.41 H 6.30 N 18.11
 Gef.: C 41.97 H 6.51 N 18.05

2-tert.-Butyl-2,2-bis[N-(N',N',N",N"-tetramethyl)guanidinyl]phenanthreno[9,10-d]-1,3,2 λ^5 -dioxaphosphol 12: Zu einer Lösung von 0.46 g (2.2 mmol) 9,10-Phenanthrenchinon in 20 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.70 g (2.2 mmol) **3b** in 10 ml Toluol getropft. Danach wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wurde durch Zugabe von 20 ml PE 40/60 gefällt, abgetrennt und mit zweimal 10 ml PE 40/60 gewaschen. Ausb. 0.60 g (52.1%) gelber Feststoff, Zers.: >170°C. 1H -NMR-Spektrum (200.1 MHz; C_6D_6): δ = 1.65 (d, $^3J(PH)$ = 15.73, 9H, $C(CH_3)_3$); δ = 7.15–8.72 (m, 8H, Aryl-H). EI-MS: m/z (%): 524 (78) $[M]^+$, 467 (6) $[M-Bu^I]^+$, 410 (9) $[M-TMG]^+$, 353 (4) $[M-Bu^I-TMG]^+$, 259 (100) $[P(TMGS)]^+$, 189 (28) $[(TMG)PNMe_2]^+$, 119 (16) $[P(NMe_2)]^+$, 71 $[HNCNMe_2]^+$.

$C_{28}H_{41}N_6O_2P$ (524.64) Ber.: C 64.10 H 7.88 N 16.02
 Gef.: C 64.51 H 7.99 N 16.00

2,3,7,8 - *Dibenzo - 5-[N - (N',N",N",N" - tetramethyl)guanidinyl] - 1,4,6,9 - tetraoxa - 5λ⁵ - phosphaspiro-[4,4]nonan* 13: Zu einer Suspension von 2.00 g (7.1 mmol) des Spirophosphorans (C₆H₁₀O₂)PCl in 30 ml Diethylether wurde bei 0°C eine Lösung von 1.63 g (8.7 mmol) 2 in 20 ml Diethylether getropft und die Mischung 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Der dabei gebildete farblose Feststoff wurde abgetrennt und mit 10 ml Petrolether 30/40 gewaschen. Das Produkt wurde aus 50 ml Diethylether umkristallisiert. Ausb. 2.19 g (85.5%), Fp.: 134°C. ¹H-NMR-Spektrum (200.1 MHz; CDCl₃): δ = 6.72–6.89 (m, 8H, C₆H₄), ¹³C-NMR-Spektrum (50.3 MHz; CDCl₃): δ = 110.34 (d, ³J(PC) = 14.99, m-C); δ = 120.90 (s, p-C); δ = 144.17 (d, ²J(PC) = 4.63, ipso-C); δ = 164.6 (s, N=C[N(CH₃)₂]₂). EI-MS: m/z (%): 361 (100) [M]⁺, 317 (62) [M-NMe₂]⁺, 247 (59) [M-TMG]⁺, 209 (18) [(C₅H₄O₂)PNCNMe₂]⁺, 139 (83) [(C₆H₄O₂)P]⁺, 115 (9) [TMG]⁺, 71 (21) [HNCNMe₂]⁺.

C₁₇H₂₀N₃O₄P (361.34) Ber.: C 56.57 H 5.58 N 11.63
Gef.: C 56.62 H 5.80 N 11.60

TABELLE X
Kristalldaten zu den Röntgenstrukturanalysen von **4c**, **8c** und **9**

Verbindung	4c	8c	9
Formel	C ₁₇ H ₂₂ N ₃ P	C ₁₆ H ₂₉ N ₆ PS	C ₁₇ H ₂₂ N ₃ PS
M _r	299.4	368.5	332.8
Kristallhabitus	Farbloses Prisma	Farbloser Block	Farbloser Block
Kristallgröße (mm)	0.9 x 0.4 x 0.25	0.95 x 0.75 x 0.75	0.95 x 0.9 x 0.8
Raumgruppe	Cc	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
Temperatur (°C)	-130	-130	-100
Gitterkonstanten :			
a (pm)	1574.1(5)	1505.7(5)	1251.4(7)
b (pm)	824.7(3)	1423.3(3)	950.6(4)
c (pm)	1274.3(4)	942.4(3)	1486.2(9)
β (°)	98.36(3)	100.25(3)	92.22(6)
V (nm ³)	1.6367	1.9874	1.767
Z	4	4	4
D _x (Mg m ⁻³)	1.215	1.232	1.246
F(000)	640	792	704
μ (mm ⁻¹)	0.17	0.25	0.27
2θ _{max} (°)	55	55	55
Zahl der Reflexe :			
gemessen	3829	4854	6878
unabhängig	2863	4574	4071
R _{int}	0.026	0.023	0.060
wR(F ²) (alle Refl.)	0.138	0.106	0.099
R(F) (beob. Refl.)	0.049	0.038	0.034
Zahl der Parameter	194	225	204
S	1.0	1.1	1.1
Max. Δσ	<0.001	<0.001	<0.001
Max. Δρ (e pm ⁻³ x 10 ⁶)	0.3	0.3	0.3

KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON **4c**, **8c** UND **9**

Datensammlung und Reduktion

Die Kristalle wurden in Inertöl (Typ RS 3000, Geschenk der Fa. Riedel de Haën) montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Stoe STADI4-Diffraktometer mit Siemens LT-2 Tieftemperaturzusatz bei **4c** und **8c**, Siemens R3 mit LT-2 Tieftemperaturzusatz bei **9**). Es wurde mit monochromatisierter Mo-K α -Strahlung gemessen. Die Gitterkonstanten wurden im Falle der Verbindungen **4c** und **8c** aus $\pm \omega$ -Werten von ca. 55 Reflexen im 2θ -Bereich 20–23° bestimmt. Für **9** wurde die Orientierungsmatrix aus 50 Diffraktometerwinkeln im 2θ -Bereich 20–23° verfeinert. Die Kristalldaten der Verbindungen **4c**, **8c** und **9** sind in Tabelle X aufgeführt.

Strukturlösung und Verfeinerung

Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf F² verfeinert (Programm "SHELXL-92," G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell bzw. mit starren Methylgruppen berücksichtigt. Für **4c** wurde der Ursprung nach der Methode von H. D. Flack und D. Schwarzenbach festgelegt.²⁰ Die Bestimmung der absoluten Struktur erfolgte mit der x-Methode von H. D. Flack²¹; $x = -0.19(13)$.

Weitere Einzelheiten zu den Röntgenstrukturanalysen (H-Atom-Koordinaten, Thermalparameter und Strukturfaktoren) wurden deponiert beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen. Dieses Material kann dort unter Angabe eines vollständigen Literaturzitats sowie den Deponiernummern CSD 400630-1-2 angefordert werden.

DANK

O. Böge dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein postdoktorales Stipendium. Wir sind den Firmen BASF AG, BAYER AG und HOECHST AG für Chemikalienspenden sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für eine Beihilfe verbunden.

LITERATUR

1. F. Ramirez, J. S. Ricci Jr., H. Okazaki, J. F. Marecek und M. Lewy, *Phosphorus and Sulfur*, **20**, 279 (1984).
2. C. K. Tseng und A. Mihailovski, *Org. Magn. Reson.*, **6**, 494 (1974).
3. V. D. Romanenko, T. V. Sarina, A. O. Gudima, A. V. Ruban, L. N. Markovskii, M. Sanchez, M. R. Mazieres und R. Wolf, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **319**, 623 (1991).
4. L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, A. V. Ruban, T. V. Sarina, M. I. Povolotskii und L. F. Lur'e, *Zh. Obshch. Khim.*, **61**, 401 (1991).
5. T. Thorstenson und J. Songstad, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **30**, 781 (1976).
6. R. D. Kroshefsky und J. G. Verkade, *Inorg. Chem.*, **14**, 3090 (1975).
7. R. G. Pearson, H. Sobel und J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 319 (1968).
8. S. C. Chaudhry und D. Kummer, *J. Organomet. Chem.*, **339**, 241 (1988).
9. H. R. Hudson, *Nucleophilic reactions of phosphines*, in F. R. Hartley, *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*, Wiley-Interscience, New York, 1962, p. 103.

- phosphorus Compounds*, Vol. 1; John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore 1990, s. 386 ff.
10. H. R. Hudson, L. Powrozyk und A. R. Qureshi, *Phosphorus and Sulfur*, **25**, 289 (1985).
 11. O. A. Erastov, G. N. Nikonor und B. A. Arbuzov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1379 (1983).
 12. P. D. Bartlett und G. Meguerian, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3710 (1956).
 13. J. R. Loyd, N. Lowther, G. Zsabo und C. D. Hall, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1813 (1985).
 14. F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler und C. P. Smith, *Tetrahedron Letters*, 3053 (1966).
 15. S. Sternhell, *Quart. Rev. (London)*, **23**, 236 (1969).
 16. L. D. Quin, *Stereospecificity in P-Element Couplings: Phosphorus-Carbon Coupling*, in J. G. Verkade und L. D. Quin (Herausg.), *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*; VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Deerfield Beach, Florida, 1987, s. 391 ff.
 17. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl.; Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960.
 18. D. D. Perrin und W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3. Aufl.; Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, Sao Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto, 1988.
 19. F. Ramirez, M. Nowakowski und J. F. Marecek, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4330 (1976).
 20. H. D. Flack und D. Schwarzenbach, *Acta Cryst.*, **A44**, 499 (1988).
 21. H. D. Flack, *Acta Cryst.*, **A39**, 876 (1983).