

This article was downloaded by:

On: 30 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>

C-SUBSTITUIERTE DIPHOSPHETE

Bernhard Neumüller^{ab}; Ekkehard Fluck^{ab}

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Stuttgart ^b Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft, Frankfurt

To cite this Article Neumüller, Bernhard and Fluck, Ekkehard(1987) 'C-SUBSTITUIERTE DIPHOSPHETE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 29: 1, 23 – 29

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648708072836

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648708072836>

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.

C-SUBSTITUIERTE DIPHOSPHETE

BERNHARD NEUMÜLLER und EKKEHARD FLUCK*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80*
und

*Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft,
Varrentrappstraße 40 / 42, D-6000 Frankfurt 90*

Frau Prof. Dr. Marianne Baudler zum 65. Geburtstag gewidmet

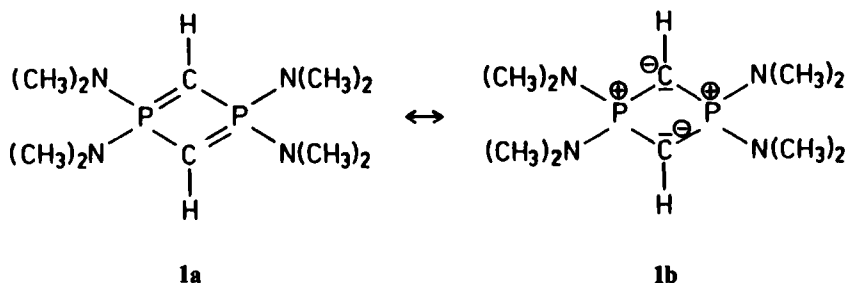
(Received January 16, 1986)

Synthesis, properties and NMR spectra of 2,4-dimethyl-1,1,3,3-tetrakis(dimethylamino)-1 λ^5 ,3 λ^5 -diphosphete **2**, its reaction product with BF₃ **4**, and of 2,4-diphenyl-1,1,3,3-tetrakis(diethylamino)-1 λ^5 ,3 λ^5 -diphosphete **3** are described and discussed.

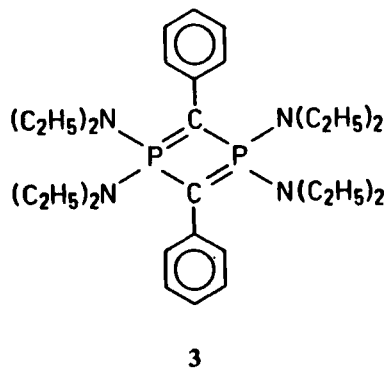
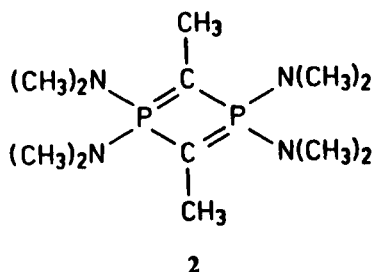
Synthese, Eigenschaften und NMR-Spektren von 2,4-Dimethyl-1,1,3,3-tetrakis(dimethylamino)-1 λ^5 ,3 λ^5 -diphosphet **2**, seines Reaktionsproduktes mit BF₃ **4** sowie von 2,4-Diphenyl-1,1,3,3-tetrakis(diethylamino)-1 λ^5 ,3 λ^5 -diphosphet **3** werden beschrieben und diskutiert.

EINLEITUNG

Vor kurzem haben wir Darstellung und chemisches Verhalten des ersten, an den Ring-Kohlenstoffatomen unsubstituierten Diphosphacyclobutadien-Derivats **1** beschrieben.¹ Im folgenden wird über C,C'-disubstituierten Alkyl- bzw. Arylderivate **2** and **3** sowie das Reaktionsprodukt von **2** mit Bortrifluorid, die Verbindung **4**, berichtet.

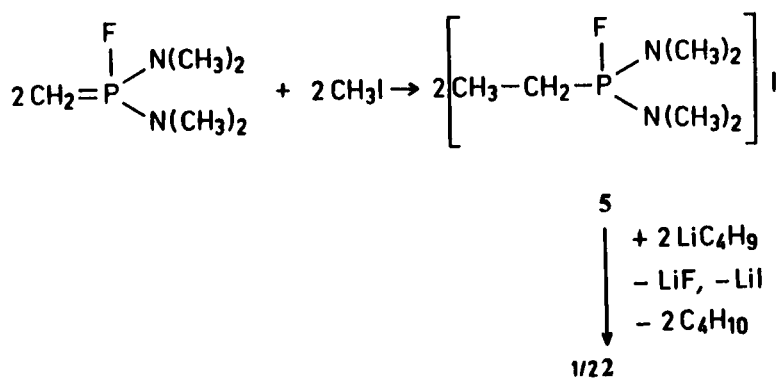


*Author to whom all correspondence should be addressed.



DARSTELLUNG VON 2 UND 3

Zur Darstellung von **2** gingen wir von Methylen-bis(dimethylamino)fluorphosphan² aus, das sich mit Methyljodid in Ether leicht in Ethyl-bis(dimethylamino)fluorphosphoniumjodid **5**, eine gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit sehr empfindliche Substanz überführen läßt. Bei der Einwirkung der doppelt molaren Menge Butyllithium auf **5** bei -70°C in *n*-Pentan/Ether entsteht 2,4-Dimethyl-1,1,3,3-tetrakis(dimethylamino)-1 λ^5 ,3 λ^5 -diphosphet **2**:



2 bildet farblose Kristalle, die bei $92\text{--}95^{\circ}\text{C}$ schmelzen und gegen Luft und Feuchtigkeit extrem empfindlich sind. In Lösung zeigt die Verbindung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett mit einer Verschiebung von 44.9 ppm. Ein Auszug aus dem Massenspektrum von **2** ist in Tabelle I wiedergegeben.

3 wird ausgehend von Benzyl-bis(diethylamino)difluorphosphan **6** gewonnen. Mit Butyllithium entsteht bei -70°C in *n*-Pentan orangefarbenes, kristallines, 2,4-Diphenyl-1,1,3,3-tetrakis-(diethylamino)-1 λ^5 ,3 λ^5 -diphosphet **3**. Die Verbindung schmilzt bei 240°C unzersetzt und bildet eine grüne Schmelze. Ihre chemische Verschiebung $\delta(^{31}\text{P})$ beträgt 34.6 ppm. In dem in Tabelle II auszugsweise wiedergegebenen Massenspektrum beobachtet man den Molpeak.

TABELLE I

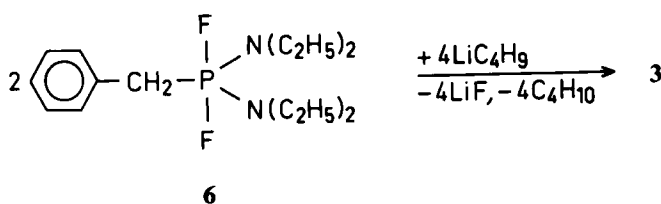
Auszug aus dem Massenspektrum von **2** (70 eV)

m/e	rel. Int. %	Fragment
293	14.42	$M^+ (^{13}C)$
292	95.75	M^+
291	14.56	$(M-H)^+$
249	5.09	$(M-NMe_2 + H)^+$
205	100.00	$(M-2NMe_2 + H)^+$
162	5.04	$(M-3NMe_2 + 2H)^+$
146	4.26	$(M/2)^+$
119	23.98	$[P(NMe_2)_2]^+$
76	22.84	$(HPNMe_2)^+$
44	11.35	$(NMe_2)^+$

TABELLE II

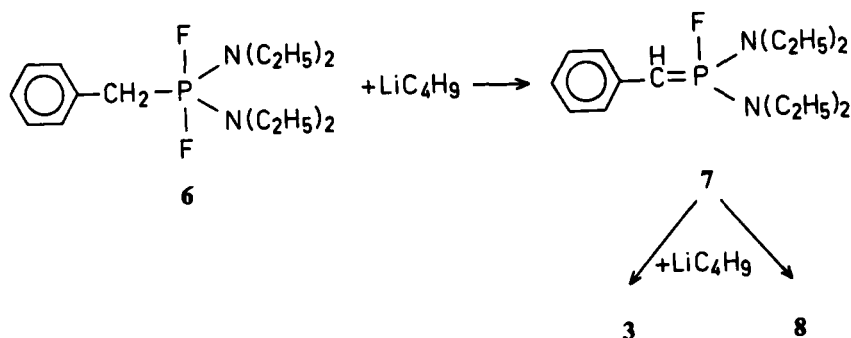
Auszug aus dem Massenspektrum von **3** (70 eV)

m/e	rel. Int. %	Fragment
528	48.37	M^+
456	2.15	$(M-NEt_2)^+$
385	100.00	$(M-2NEt_2 + H)^+$
314	2.8	$(M-3NEt_2 + 2H)^+$
264	2.57	$(M/2)^+$
241	6.87	$(M-4NEt_2 + H)^+$
175	8.89	$P(NEt_2)_2^+$
104	35.57	$(PHNEt_2)^+$
72	9.92	$(NEt_2)^+$



Als weiteres Produkt der genannten Umsetzung wird Benzyliden-*n*-butyl-bis(diethylamino)phosphoran **8** gebildet und kann mit einer Rohausbeute von 20.2% isoliert werden. Dies bedeutet, daß das aus **6** mit Butyllithium primär entstehende Benzyliden-bis(diethylamino)fluorophosphoran **7** mit weiterem Butyllithium teilweise analog wie die P-Chlor-Ylide unter Ersatz des Halogenatoms und Alkylierung des Phosphoratoms reagiert.^{1,3,4}

Die Reinigung von **8** durch Umkristallisieren ist mit großen Substanzverlusten verbunden. **8** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Singulets bei 52.7 und 52.4 ppm, die den zwei Isomeren **8a** und **8b** zuzuordnen sind. Wird eine Lösung von **8** in C_6D_6 auf 43°C erwärmt, so kollabieren die beiden Resonanzlinien. Hieraus errechnet sich



die Rotationsbarriere um die $\text{C}=\text{P}$ -Bindung. Die Koaleszenztemperatur von 316 K und die ^{31}P -Verschiebungsdifferenz von 22.5 Hz führt zu einer Freien Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger von 60.3 kJ mol^{-1} . Die bei $84\text{--}85^\circ\text{C}$ schmelzende Verbindung ist gegen Luft und Feuchtigkeit außerordentlich empfindlich. Das Massenspektrum von **8** ist in Tabelle III zusammengefaßt.

REAKTION VON 2 MIT BORTRIFLUORID

2 kann durch Umsetzung mit $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bei Raumtemperatur in Ether stabilisiert werden. In 89%iger Ausbeute wird das innere Salz **4** gebildet. **4** zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett mit einer Verschiebung von 47.8 ppm. Die farblosen Kristalle schmelzen bei $93\text{--}95^\circ\text{C}$. Das Auftreten eines Singulett sowie die chemische Verschiebung sind im Einklang mit der Struktur **4** für die Verbindung.

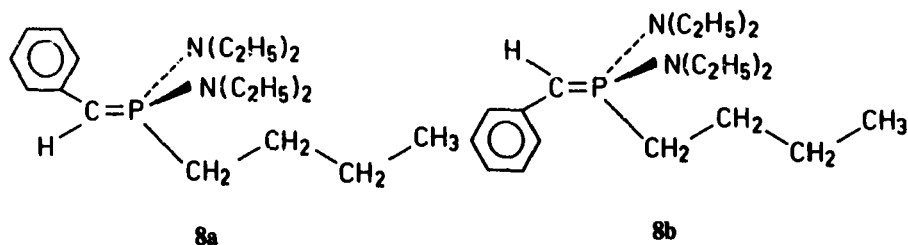
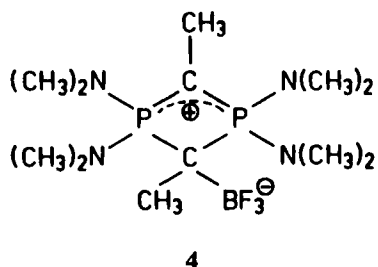


TABELLE III

Auszug aus dem Massenspektrum von **8** (70 eV)

m/e	rel. Int. %	Fragment
322	10.8	M^+
293	2.04	$(\text{M}-\text{CH}_3\text{CH}_2)^+$
251	11.52	$(\text{M}-\text{NEt}_2 + \text{H})^+$
175	15.97	$[\text{P}(\text{NEt}_2)_2]^+$
160	40.77	$[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{NEt}_2)]^+$
104	100	$(\text{NPNEt}_2)^+$
72	6.29	$(\text{NEt}_2)^+$



BINDUNGSVERHÄLTNISSE IN DIPHOSPHETEN

Ersten MNDO-Berechnungen von Gleiter⁵ zufolge liegt das hypothetische 1,1,3,3-Tetraamino-1λ⁵,3λ⁵-diphosphet weitgehend als Diylid, entsprechend **1b**, vor. Die beiden höchsten besetzten MO's sind sehr stark am Kohlenstoff lokalisiert. Sie sind deutlich höher auf der Energieskala als die vier Linearkombinationen an den Stickstoffatomen. Danach besitzen die Phosphoratome nahezu eine ganze positive Ladung, das Kohlenstoffatom eine Ladung von -0.73. Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangten Ahlrichs und Schiffer⁶ für Tetraamino-cyclo-diphosphazen. Die hohe Elektronendichte am Kohlenstoffatom von 1,1,3,3-Tetraamino-1λ⁵,3λ⁵-diphosphet legt nahe, daß Tetraamino-cyclo-diphosphazen stabiler als die erstgenannte Verbindung sein sollte.

Gleichartige Bindungsverhältnisse müssen für die Verbindungen **1** und **3** angenommen werden, die nur wenig voneinander abweichende chemische Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})$ aufweisen. Die große thermische Stabilität des C,C'-Diphenylderivats **3** ist danach auf die Delokalisierung der negativen Ladung am Phenylliganden zurückzuführen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten wurden in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Eine Hochvakuumapparatur erlaubte alle Geräte auf 10^{-3} Torr zu evakuieren und mit trockenem Reinstargon zu belüften.

Die NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern WP-60 und WP-80 der Firma Bruker AG, Karlsruhe, aufgenommen. Positive Werte bedeuten Verschiebungen zu niedrigeren Feldstärken in bezug auf den Standard. Chemische Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})$ beziehen sich auf 85%ige wäßrige Orthophosphorsäure, $\delta(^{11}\text{B})$ auf $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ als äußere, $\delta(^{19}\text{F})$ auf CFCl_3 , $\delta(^1\text{H})$ und $\delta(^{13}\text{C})$ auf Tetramethylsilan als innere Standards. Die Werte $\delta(^{31}\text{P})$ und die Kopplungskonstanten $J(\text{PF})$ wurden unter Protonenrauschentkopplung bestimmt.

Ethyl-bis(dimethylamino)fluorophosphonium-iodid, 5. 16.97 g (0.11 mol) Methylen-bis(dimethylamino)fluorophosphoran² wird in 100 ml Ether vorgelegt und im Eisbad gekühlt. Unter Rühren wird eine Lösung von 15.83 g (0.11 mol) CH_3I in 10 ml Ether langsam zugetropft. Es tritt eine exotherme Reaktion ein. Ein farbloser Festkörper fällt aus. Nach Beendigung des Zutropfens wird 1 h weiter gerührt. Der Festkörper wird auf einer Glasfritte gesammelt, mit 5 ml Ether gewaschen und i.Vak. getrocknet. Schmp. (geschl. Rohr) 90–94°C. Ausbeute: 28.68 g, d.s. 88.7% d.Th. $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{FIN}_2\text{P}$ (294.08): Ber.: C, 24.51; H, 5.83; N, 9.53. Gef.: C, 24.25; H, 5.88; N, 9.67. ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): 72 ppm (d), $^1J(\text{PF}) = 959$ Hz. ^{19}F -NMR (CDCl_3): -89.0 ppm (d). ^{13}C -NMR (CDCl_3): 5.7 ppm, $^2J(\text{CP}) = 4.5$ Hz, $^1J(\text{CH}) = 133$ Hz ($\text{—CH}_3\text{—}$); 18.1 ppm, $^1J(\text{CP}) = 108$ Hz, $^1J(\text{CH}) = 190$ Hz, $^2J(\text{CF}) = 16.5$ Hz ($\text{—CH}_2\text{—}$); 37.4 ppm (breit), $^1J(\text{CH}) = 136.4$ Hz ($\text{—CH}_3\text{—N}$). ^1H -NMR (CDCl_3): 1.38 ppm (dt),

$^3J(\text{PH}) = 22.5 \text{ Hz}$, $^2J(\text{HH}) = 7.5 \text{ Hz}$ (CH_3); $\approx 2.8 \text{ ppm}$ (dtd, teilweise unter $\text{CH}_3\text{—N}$ -Signalen); 3.06 ppm (dd), $^3J(\text{PH}) = 10.4 \text{ Hz}$, $^4J(\text{HF}) = 3.1 \text{ Hz}$ ($\text{CH}_3\text{—N}$). IR in CDCl_3 als Film (cm^{-1}): 2952 m; 2945 m; 2891 m; 2849 m; 2719 w; 2198 s; 2005 vw; 1820 w; 1653 vw; 1488 m; 1464 m; 1393 w; 1322 s; 1265 w; 1169 m; 1069 m; 1023 s; 798 m; 641 s; 625 vw; 469 w. (vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach, br = breit).

2,4-Dimethyl-1,1,3,3-tetrakis(dimethylamino)-1 λ^5 ,3 λ^5 -diphosphet, 2. 28.69 g (0.0975 mol) **5** wird in 100 ml *n*-Pentan/Ether (80:20) suspendiert. Bei -70°C werden unter Rühren langsam 126 ml einer 1.55-M-Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (0.195 mol) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt, der farblose Festkörper mittels einer Glasfritte von der Lösung abgetrennt und das gelbe Filtrat i.Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der hellgelbe feste Rückstand wird in wenig Ether gelöst und bei -70°C zur Kristallisation gebracht. Es entstehen gut ausgebildete, elfenbeinfarbene Kristalle, die äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind. Schmp. $92\text{--}95^\circ\text{C}$. Ausbeute: 2.73 g, d.s. 19% d.Th. $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{P}_2$ (292.35). Massenfnebestimmung nach dem Peakmatchverfahren: Ber. 292.1946, Gef. 292.1944. ^{31}P -NMR: 44.9 ppm (s). ^{13}C -NMR (C_6D_6): 38.2 ppm (q), $^1J(\text{CH}) = 133.7 \text{ Hz}$ ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 12.2 ppm (t), $^1J(\text{CP}) = 109.3 \text{ Hz}$ ($\text{CH}_3\text{C}=\text{P}$); 9.9 ppm (q), $^1J(\text{CH}) = 123.6 \text{ Hz}$ ($\text{CH}_3\text{—C}$). ^1H -NMR (C_6D_6): 1.89 ppm (t), $^3J(\text{PH}) = 16.8 \text{ Hz}$ (CH_3); 2.77 ppm (3 Linien, Multiplett von $\text{A}_{12}\text{XX}'\text{A}'_2$ -System) ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$). IR in Nujol (in cm^{-1}): 2789 m; 2727 w; 1270 s; 1187 s; 1147 m; 1104 m; 1060 m; 962 vs; 922 m; 846 vs; 750 w; 710 s; 622 m; 571 w; 474 m; 435 m; 388 vw; 324 wv.

2,4-Diphenyl-1,1,3,3-tetrakis(diethylamino)-1 λ^5 ,3 λ^5 -diphosphet, 3. 21.19 g (0.0696 mol) Benzyl-bis(diethylamino)difluorphosphoran **6** wird bei -70°C unter Rühren tropfenweise mit 66.6 ml einer 2.7-M-Lösung von Butyllithium in *n*-Hexan (0.18 mol) versetzt. Es bildet sich ein hellgelber Festkörper. Anschließend wird im Verlauf von 12 h auf Raumtemperatur erwärmt und danach der Feststoff auf einer Glasfritte gesammelt und mit 30 ml *n*-Pentan gewaschen. Das braune Filtrat wird i.Vak. vom Lösungsmittel befreit. Es bleibt ein braunes, viskoses Öl zurück, das plötzlich unter Kristallisation erstarrt. Der braune Festkörper wird mit 40 ml *n*-Pentan aufgenommen und bei -70°C aufbewahrt. Innerhalb von einigen Tagen scheidet sich eine kleine Menge eines gelborangen Feststoffes ab, der aus Toluol umkristallisiert wird. Schmp. 240°C (unzersetzt). Ausbeute: 1.1% d.Th. $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{P}_2$ (528.7). Massenfnebestimmung nach dem Peakmatchverfahren: Ber.: 528.3511, Gef.: 528.3512. Analyse: Ber.: C, 68.15; H, 9.53; N, 10.6; Gef.: C, 67.52; H, 9.56; N, 10.02. ^{31}P -NMR: 34.6 ppm (s). ^1H -NMR (C_6D_6): 0.97 ppm (t), $^1J(\text{HH}) = 7.14 \text{ Hz}$ ($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—N}$); 3.20 ppm (m) ($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—N}$); 6.9 ppm (m) (phenyl).

Benzyliden-*n*-butyl-bis(diethylamino)phosphoran, 8. Aus der bei der Darstellung von **3** beschriebenen Lösung, aus der zuerst **3** abgeschieden wird, fällt beim weiteren Stehen bei -70°C ein sandfarbener Feststoff aus, der auf einer Glasfritte gesammelt wird (Ausbeute 4.53 g). Durch zweimaliges Umkristallisieren aus *n*-Pentan werden die Kristalle von Resten der Mutterlauge befreit. Aus einer gesättigten Lösung in Benzol können bei ca. 5°C innerhalb von 30 Tagen große, würfelförmige Kristalle erhalten werden. Schmp. (im geschlossenen Rohr) $84\text{--}85^\circ\text{C}$ (Zers.). Ausbeute 1.1 g, d.s. 4.9% d.Th. $\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{P}$ (322.474). Massenfnebestimmung nach dem Peakmatchverfahren: Ber.: 322.2538, gef.: 322.2538. Analyse: Ber.: C, 70.77; H, 10.94; N, 8.69; gef.: C, 69.86; H, 10.46; N, 8.03. ^{31}P -NMR: 52.7 (s) und 52.4 ppm (s) (2 Isomere), bei 316 K (s), $\Delta\nu = 22.5 \text{ Hz}$, $\Delta G^\ddagger = 60.291 \text{ kJ/mol}$. ^{13}C -NMR: 15.9, 15.3 ppm, $^1J(\text{CP}) = 2.75 \text{ Hz}$, $^1J(\text{CH}) = 123.6 \text{ Hz}$ ($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—N}$); 40.4, 39.7 ppm, $^1J(\text{CH}) = 133.7 \text{ Hz}$ ($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—N}$); 14.9 ppm, $^1J(\text{CH}) \approx 129 \text{ Hz}$ ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{P}$); 24.4 ppm, $^1J(\text{CP}) = 29.3 \text{ Hz}$ ($\text{CH}_3\text{—CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{P}$); 26.7 ppm, $^1J(\text{CP}) = 21.06 \text{ Hz}$ ($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{P}$); 28.9 ppm, $^1J(\text{CP}) = 51.2 \text{ Hz}$ ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{P}$); 34.6, 32.9 ppm, $^1J(\text{CP}) = 111.7 \text{ Hz}$, 117.2 Hz ($\text{C}=\text{P}$); 155.9, 147.7 ppm, $^2J(\text{CP}) = 6, 7.3 \text{ Hz}$ (Phenyl- C_1); 121.1, 114.6 ppm, $^1J(\text{CP}) = 13.7 \text{ Hz}$, 11.9 Hz, $^1J(\text{CH}) \approx 159 \text{ Hz}$ (Phenyl- C_2); (Phenyl- C_3 und Phenyl- C_4 unter Resonanzlinien von C_6D_6). ^1H -NMR (C_6D_6): 1 ppm, $J = 7.6 \text{ Hz}$ ($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—N}$); Multiplett im Bereich 3.3–2.5 ppm ($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—N}$); Multiplett um 0.9 ppm ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{P}$); Multiplett im Bereich 1.8–1.2 ppm ($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{P}$); Multiplett im Bereich 3.3–2.5 ppm ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{P}$). IR in Nujol, CsBr (in cm^{-1}): 1585 s; 1491 m; 1347 m; 1320 w; 1292 w; 1263 s; 1249 s; 1201 s; 1184 vs; 1015 vs; 994 s; 970 s; 924 m; 911 m; 799 m; 744 m; 694 w.

2,4-Dimethyl-1,1,3,3-tetrakis(dimethylamino)-1 λ^5 ,3 λ^5 -diphosphet · BF_3 , 4. 0.55 g (1.9 mmol) 2,4-Dimethyl-1,1,3,3-tetrakis(dimethylamino)-1 λ^5 ,3 λ^5 -diphosphet **2** werden in 11 ml Ether gelöst. Unter Rühren werden bei Raumtemperatur aus einer Pipette rasch 0.27 g (1.9 mmol) $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zugesetzt. Unter Gelbfärbung der Lösung tritt sofort Reaktion ein. Nachdem 2 h gerührt wurde, wird das Produkt aus der Reaktionslösung bei -20°C zur Kristallisation gebracht. Die Kristalle werden auf einer Glasfritte gesammelt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ether erhält man farblose Nadeln. Schmp. $93\text{--}95^\circ\text{C}$. Ausbeute 0.62 g, d.s. 89% d.Th. $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{BF}_3\text{N}_4\text{P}_2$ (360.15): Ber.: C, 40.02; H, 8.40; N,

15.56; Gef.: C, 39.88; H, 8.66; N, 15.20. ^{31}P -NMR: 47.8 ppm (s). ^{19}F -NMR (CDCl_3): -139.5 ppm (q, breit), $J(\text{BF}) \approx 50$ Hz. ^{13}C -NMR (CDCl_3): 16.6 ppm (q, breit), $^1J(\text{CH}) = 128.2$ Hz ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{BF}_3$); ≈ 39 ppm (m) ($\text{CH}_3-\text{C}-\text{BF}_3$); 8 ppm (q), $^1J(\text{CH}) = 125.4$ Hz (CH_3-CP_2); 29.3 ppm, $^2J(\text{CP}) = 57.6$ Hz (CH_3-CP_2); 38.6 ppm (q), $^1J(\text{CH}) = 135.5$ Hz ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$). IR in CDCl_3 (in cm^{-1}): 2923 s; 2911 s; 2855 s; 2809 s; 2083 w; 1943 m; 1941 w, br; 1681 vw; 1453 s; 1418 w; 1374 w; 1292 s; 1191 s; 1123 s; 1070 br, 1031 br, 1012 br, 977 br, 971 br, 950 br; 872 m; 689 w; 666 w; 627 w; 603 m; 569 w; 463 m; 426 m; 275 w; 228 w.

DANK

Dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten. Der eine von uns (B. N.) dankt der Max-Planck-Gesellschaft für ein Doktorandenstipendium. Herrn Dr. W. Rozdzinski, Universität Stuttgart, danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

LITERATUR

1. J. Svara, E. Fluck und H. Riffel, *Z. Naturforsch.* **40b**, 1258 (1985).
2. J. Svara und E. Fluck, *Phosphorus and Sulfur*, **25**, 129 (1985).
3. G. Fritz, U. Braun, W. Schick, W. Hönle und H. G. v. Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **472**, 45 (1981).
4. O. I. Kolodiaznyi, *Zh. Obshch. Khim.*, **52**, 1086 (1982).
5. R. Gleiter, Universität Heidelberg, persönliche Mitteilung.
6. R. Ahlrichs und H. Schiffer, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6494 (1985).