

Acyl- und Alkylidenphosphane. XXIII [1]

## Synthese und Struktur der [Bis(trimethylsilylsulfano)methyliden]phosphane<sup>1)</sup>

G. BECKER\*, O. MUNDT und G. UHL

Marburg, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität

Inhaltsübersicht. Wie die Phenyl-Verbindung **1a** [2] reagieren auch *tert*-Butyl-**1b**, Mesityl-**1c** und Methylbis(trimethylsilyl)phosphan **1d** mit Kohlenstoffdisulfid über die nur bei der Umsetzung von **1c** NMR-spektroskopisch nachweisbaren Zwischenverbindungen **2** und **3** zu den entsprechenden [Bis(trimethylsilylsulfano)methyliden]phosphanen **4**; das thermisch instabile Methyl-Derivat **4d** bildet rasch das Dimere [1]. [Bis(trimethylsilylsulfano)methyliden]phenylphosphan **4a** kristallisiert monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit folgenden, bei der Meßtemperatur von  $-95 \pm 3^\circ\text{C}$  bestimmten Gitterkonstanten:  $a = 1386,4(8)$ ;  $b = 1036,0(7)$ ;  $c = 1281,7(8)$  pm;  $\beta = 101,23(4)^\circ$ ;  $Z = 4$ . Eine Röntgenstrukturanalyse ( $R = 0,032$ ) bestätigt die bereits aus NMR-Spektren abgeleitete Konstitution der Verbindung. Charakteristische Bindungslängen und -winkel sind: P=C 170; P-C(Phenyl) 183; C-S 176; S-Si 219 pm; C-P=C 107; P=C-S 124 und 120; S-C-S 116 und C-S-Si 111°.

## Acyl- and Alkylidenephosphines. XXIII. Synthesis and Structure of [Bis(trimethylsilylsulfano)methylidene]phosphines

Abstract. Analogous to the phenyl derivative **1a** [2] *tert*-butyl-**1b**, mesityl-**1c** and methylbis(trimethylsilyl)phosphine **1d** react with carbon disulfide to give the corresponding [bis(trimethylsilylsulfano)methylidene]phosphines **4**. Only in case of the mesitylphosphine **1c** the intermediate compounds **2** and **3** could be detected by n.m.r. spectroscopic methods; thermally unstable [bis(trimethylsilylsulfano)methylidene]methylphosphine **4d** dimerizes rapidly [1]. [Bis(trimethylsilylsulfano)methylidene]phenylphosphine **4a** crystallizes in the monoclinic centrosymmetric space group  $P2_1/c$  with following dimensions of the unit cell determined at  $-95 \pm 3^\circ\text{C}$ :  $a = 1386.4(8)$ ;  $b = 1036.0(7)$ ;  $c = 1281.7(8)$  pm;  $\beta = 101.23(4)^\circ$ ;  $Z = 4$ . An X-ray structure determination ( $R = 0.032$ ) proves the constitution of this compound as already derived from its nmr spectra. Characteristic bond lengths and angles are: P=C 170; P-C(phenyl) 183; C-S 176; S-Si 219 pm; C-P=C 107; P=C-S 124 and 120; S-C-S 116 and C-S-Si 111°.

### Einleitung

Vor einigen Jahren berichteten wir über die Umsetzung von Kohlenstoffdisulfid mit Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan **1a** [2]. Unter Bildung eines instabilen roten Adduktes **2a** führte sie zum [Bis(trimethylsilylsulfano)methyl-

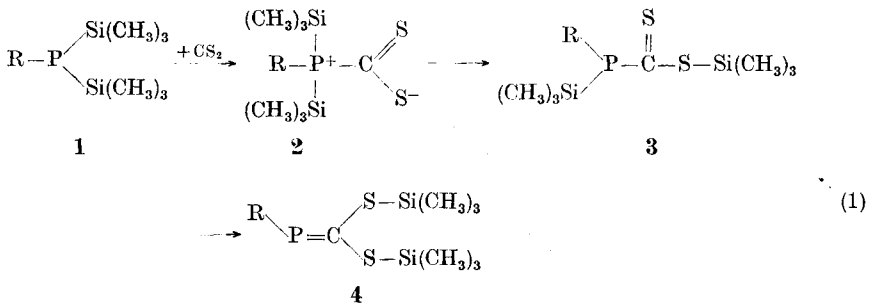
<sup>1)</sup> Professor ECKHARD ALLENSTEIN zum 60. Geburtstag am 20. Oktober 1984 gewidmet.

Tabelle 1 NMR-Daten der [Bis(trimethylsilylsulfano)methyliden]phosphane  $R-P=C[-S-Si(CH_3)_3]_2$  4. Chemische Verschiebung  $\delta$  (ppm); Kopplungskonstanten  $J$  (Hz); Standard für die  $^1H$ -,  $^{29}Si\{^1H\}$ - und  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren TMS (int.), für die  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR Spektren 85proz.  $H_3PO_4$  (ext.)

R	$^1H$		L.M. <sup>a)</sup> M.T. <sup>a)</sup>	$^{31}P\{^1H\}$		$^{29}Si\{^1H\}$	
	$\delta/^\circ J_{P-H}$	R $\delta/J_{P-H(R)}$		$\delta$	L.M. M.T.	$\delta/^\circ J_{P-Si}$	L.M. M.T.
$H_3C_6$ a [2]	0,33/<0,3 0,48/0,7	7,1 bis 7,62/- <sup>b)</sup>	Cp +28°C	+262,0	Cp +28°C	+16,2/2,5 +18,2/10,0	Cp +10°C
$(H_3C)_2C$ b	0,43/<0,3 0,37/0,6	1,33/10,0	DME +28°C	+322,3	DME +28°C	+16,7/2,5 +18,4/12,5	$CDCl_3$ -30°C
$H_{11}C_9$ c	0,35/<0,3 0,48/0,8	o- $CH_3$ : 2,30/- p- $CH_3$ : 2,16/- CH: 6,64/- <sup>c)</sup>	Cp +28°C	+260,8	Cp +28°C	+16,9/<0,5 +20,1/11,2	Cp -30°C
$H_3C$ d	0,43/<0,3 0,36/0,7	e)	DME -30°C	+276,5	DME -30°C	f)	-

a) Lösungsmittel (L. M.): Chloroform- $d_1$  ( $CDCl_3$ ); Cyclopentan (Cp); 1,2-Dimethoxyethan (DME); Meßtemperatur (M. T.); <sup>b)</sup> nicht ausgewertetes Multiplett; <sup>c)</sup> stark verbreitertes Signal; <sup>d)</sup> Zuordnung ungewiß; <sup>e)</sup> vom Signal des Lösungsmittels verdeckt; <sup>f)</sup> wegen thermischer Instabilität von Verbindung 1d nicht zu ermitteln.

iden]phenylphosphan 4a; die in Gl. (1) formulierten Zwischenverbindungen



R =  $H_3C_6$  a;  $(CH_3)_3C$  b;  $H_{11}C_9$  (Mesityl) c;  $H_3C$  d

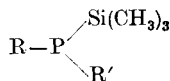
2a und 3a konnten jedoch bisher NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Im Bemühen um eine sichere Identifizierung sowie um die Synthese eines Alkylidenphosphans, das für eine Röntgenstrukturanalyse eventuell besser als das sehr oxydationsempfindliche und zersetzliche Phenyl-Derivat 4a geeignet ist, wurden weitere Bis(trimethylsilyl)phosphane 1 wie das *tert*-Butyl-, Mesityl- c oder Methyl-Derivat d umgesetzt. Über die zum 1,3-Dimethyl-2,2,4,4-tetrakis(trimethylsilylsulfano)-1,3-diphosphetan führende Reaktion von Verbindung 1d haben wir bereits in der vorausgehenden Publikation [1] berichtet; die zugänglichen NMR-Daten des thermisch instabilen Alkylidenphosphans 4d sind aber in Tab. 1 mit aufgeführt.

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ P=C $\delta/{}^1\text{J}_{\text{P}-\text{C}}$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ $\delta/{}^1\text{J}_{\text{P}-\text{C}}$	R	$\delta/{}^1\text{J}_{\text{P}-\text{C}}$	L.M. M.T.
+178,0/71,0	+2,5/<0,5 +1,2/4,7	P-C: o-C: m-C: p-C:	+143,5/50,0 +133,0/10,5 +128,0/4,5 +128,5/<0,5	Cp +10°C
+171,3/73,0	+2,0/<0,5 +0,6/3,3	(H <sub>3</sub> C) <sub>3</sub> C: (H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> C:	+27,5/12,3 +37,5/42,5	CDCl <sub>3</sub> -30°C
+175,8/68,0	+2,3/<0,5 +1,0/4,2	P-C: o-C: m-C: p-C: o-CH <sub>3</sub> : p-CH <sub>3</sub> :	+138,3/45,4 +139,1/19,2 +128,4/<0,5 <sup>d</sup> +129,9/<0,5 <sup>d</sup> +21,6/14,6 +21,5/<0,5	Cp -30°C
f)	f)	f)		-

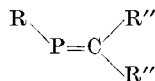
### Reaktionen von 1b und 1c mit CS<sub>2</sub>

Wie das Phenyl-Derivat 1a reagiert auch *tert*-Butylbis(trimethylsilyl)phosphan 1b [3] in 1,2-Dimethoxyethan rasch mit Kohlenstoffdisulfid. Die bei -30°C zunächst hellrote Farbe des Ansatzes verstärkt sich innerhalb weniger Minuten; die Umsetzung ist nach Erwärmen auf Zimmertemperatur beendet. Man arbeitet in der üblichen Weise auf und erhält nach Umkristallisieren aus Cyclopentan die farblose, übelriechende, bei +25°C schmelzende Verbindung 4b.

Mesitylbis(trimethylsilyl)phosphan 1c [3] setzt sich mit Kohlenstoffdisulfid wesentlich langsamer um. Zwar färbt sich auch dieser Ansatz bei +20°C allmählich rot; ein jetzt aufgenommenes  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt aber bei ( $\delta = -164,0$  ppm) nur das Signal der Ausgangsverbindung 1c. Erst nach einem Tag werden neben den Resonanzen von Edukt und bereits gebildetem Alkylidenphosphan 4c ( $\delta = +260,8$  ppm) zwei weitere Signale beobachtet, die mit  $\delta$ -Werten von -160,5 und +51,0 ppm in der Nähe des vom Bis(trimethylsilyl)phosphan 1c herrührenden Singulett bzw. bei wesentlich tieferem Feld auftreten. Da die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale der 2,2-Dimethylpropionyl- 5 [4-6], der Benzoyl- 6 [7] und der (N,N-Dimethylthiocarbamoyl)trimethylsilylphosphane 7 [8] gegenüber den



R = Alkyl, Aryl oder H  
R' = CO-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 5  
R' = CO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 6  
R' = CS-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 7

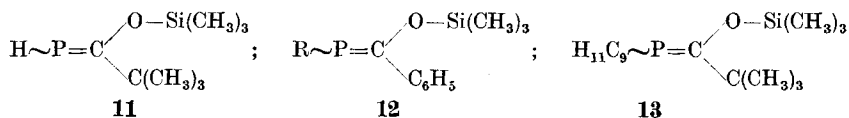


R = H, CF<sub>3</sub>; R'' = F 8  
R = Alkyl oder Aryl  
R'' = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 9  
R'' = NR<sub>2</sub>'' 10

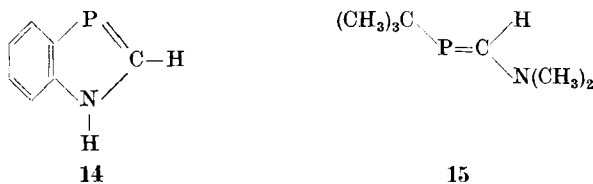
entsprechenden Bis(trimethylsilyl)-Verbindungen **1** um 150 bis 200 ppm zu tieferem (Tab. 1 aus [8]), gegenüber den zugehörigen Alkyldenphosphanen aber um etwa 200 ppm zu höherem Feld verschoben sind, ordnen wir das Signal bei ( $\delta = +51,0$  ppm) dem Thioacylphosphan **3e** und das andere dem Addukt **2e** zu. Sobald die NMR-spektroskopische Verfolgung des Reaktionsablaufes vollständigen Umsatz zeigt, wird in der üblichen Weise aufgearbeitet. Wir isolierten [Bis(trimethylsilylsulfano)methyliden]mesitylphosphan **4e** als rotes Öl, das weder durch Umkristallisieren noch durch Vakuumdestillation weiter gereinigt werden konnte.

Die bisher zugänglichen NMR-Parameter der erstmals dargestellten Verbindungen **4b** und **4c** sowie des thermisch instabilen Methylphosphans **4d** gleichen den bereits für das Phenyl-Derivat **4a** publizierten [2] Werten (Tab. 1). Einige für Alkyldenphosphate dieser Konstitution typische Besonderheiten müssen allerdings im Hinblick auf neuere Arbeiten [9–11] ausführlicher diskutiert werden. Mit je einer zum Substituenten R am Phosphoratom cis- oder trans-ständigen Trimethylsilylsulfano-Gruppe weist Verbindungsklasse **4** am gleichen Molekül Kopplungsbeziehungen auf, wie sie auch für die inzwischen synthetisierten [Difluormethyliden]- **8** [12], [Bis(trimethylsilyl)methyliden]- **9** ([13], s. auch [14]) und [Diaminomethyliden]phosphate **10** [15–18] zu erwarten sind und, soweit bekannt, angetroffen werden. Bei einigen Verbindungen stehen jedoch eingehende NMR-spektroskopische Messungen noch aus; vor allem sind aber die Vorzeichen der Kopplungskonstanten noch zu bestimmen.

Auch vergleichende Untersuchungen an den im Gemisch miteinander vorliegenden E- und Z-Isomeren des [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]phosphans **11** [6] oder in verschiedenen Alkyl- und Aryl[1-phenyl-1-(trimethyl-

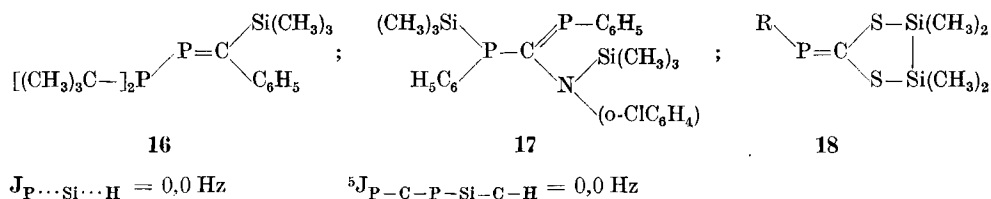


siloxy)methyliden]phosphanen **12** [7], an dem isolierbaren und demnächst mit Röntgenbeugungsmethoden zu untersuchenden E- bzw. Z-Isomeren [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]mesitylphosphan **13** [19] sowie am 1,3-Benzazaphosphol **14** [20] und *tert*-Butyl[(dimethylamino)methyliden]phosphan **15** [21], deren Z- bzw. E-Konfiguration über Strukturbestimmungen inzwischen



gesichert ist, führen stets zum gleichen Befund, daß für ein gegebenes Strukturelement  $\text{P}=\text{C}\cdots\text{X}$  die im Betrag größere  $J_{\text{P-X}}$ -Kopplungskonstante dann auftritt, wenn der betrachtete Kern X und das freie Elektronenpaar am Phosphor-

atom cis-ständig sind. Damit können die für zwei konstitutionell gleiche Substituenten am  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatom der  $P=C$ -Gruppe unterschiedlichen NMR-Parameter eindeutig zugeordnet werden. Die von APPEL, KNOLL und RUPPERT in einem Übersichtsartikel [10] geäußerten Zweifel an der Allgemeingültigkeit dieses Ergebnisses sind unseres Erachtens nicht gerechtfertigt, da die zitierten Gegenbeispiele 16 und 17 [11] bei Zugänglichkeit von nur jeweils einem Isomeren nicht unmittelbar miteinander verglichen werden können.



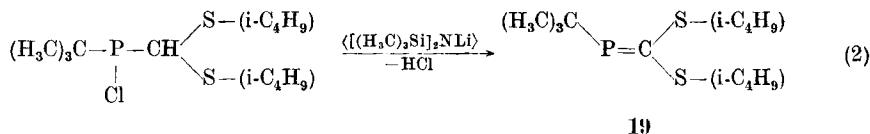
E- und Z-konfigurierte,  $^{15}\text{N}$ -markierte Oxime zeigen ähnlich charakteristische Unterschiede in den  $^2\text{J}_{\text{N=C-H}}$  [22],  $^2\text{J}_{\text{N=C-C}}$  [23] und  $^3\text{J}_{\text{N=C-C-H}}$ -Kopplungskonstanten [24]; der Einfluß des freien Elektronenpaares am  $sp^2$ -hybridisierten Stickstoffatom von Schiffchen Basen auf diese Werte wurde bereits vor mehreren Jahren theoretisch erörtert [25]. Bei den [Bis(trimethylsilylsulfano)methyliden]phosphanen 4 muß aber aufgrund der am Phenyl-Derivat 4a erhaltenen Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse neben den durch Bindungen übertragenen Spin-Spin-Kopplungen auch ein über den Raum vermittelnder „through space“ Mechanismus ([26], s. hierzu besonders [27]) diskutiert werden. Seine Existenz läßt sich aus den im Festkörper beobachteten und kurzzeitig auch in Lösung auftretenden intramolekularen  $\text{P}\cdots\text{C}-\text{H}$ -Kontakten zur E-ständigen Trimethylsilylsulfano-Gruppe ( $\text{C}22-\text{P}$  365,  $\text{C}23-\text{P}$  360 pm; Tab. 7) herleiten und bewirkt zumindest eine Änderung, wenn nicht sogar eine Vergrößerung der  $^5\text{J}_{\text{P-H}}$ ,  $^4\text{J}_{\text{P-C}}$  und  $^3\text{J}_{\text{P-Si}}$ -Kopplungskonstanten. Bindungs- und Torsionswinkel zur E- und Z-ständigen Trimethylsilylsulfano-Gruppe (Tab. 6 und 8) unterscheiden sich nur geringfügig, so daß diese Strukturparameter einen bereits vorhandenen Unterschied nur geringfügig beeinflussen dürften [28].

Nach Betrachtungen an Molekülmodellen sollten in den E-Isomeren [1-(Trimethylsiloxy)alkyliden]phosphanen 11 bis 13 ähnliche schwache  $\text{P}\cdots\text{C}-\text{H}$ -Kontakte zur Trimethylsiloxy-Gruppe auftreten; in den Z-Isomeren wird diese Annäherung durch den Raumbedarf des Substituenten R am Phosphoratom verhindert. Eine abschließende Klärung des hier diskutierten Kopplungsmechanismus erhoffen wir uns von der Synthese und NMR-spektroskopischen Untersuchung des cyclischen [Disulfano-methyliden]phosphans 18.

Bereits APPEL u. Mitarb. [10] haben darauf hingewiesen, daß im Gegensatz zu beispielsweise den N,N-Dialkylthioacylamiden [29] die chemische Verschiebung der an die  $\text{P}=\text{C}$ -Gruppe gebundenen Substituenten keine Rückschlüsse auf die Konfiguration der Alkylidenphosphane zuläßt. Auch für die hier untersuchten [Bis(trimethylsilylsulfano)methyliden]phosphane 4 ergibt sich kein eindeutiges Bild. Bei den Alkylverbindungen 4b und 4d liegen die zu Dubletts aufgespaltenen  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der zum Substituenten R am Phosphoratom trans-

ständigen Trimethylsilylsulfano-Gruppen bei höherem Feld, während bei den Aryl-Derivaten **4a** und **4c** eine Umkehr eintritt (Tab. 1). Im Gegensatz zu den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - sind in den  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren alle stärker aufgespaltenen Signale der E-ständigen Trimethylsilylsulfano-Gruppe zu tieferem Feld verschoben. Bei den alkyl- und arylsubstituierten [1-Phenyl-1-(trimethylsilyloxy)methyliden]-phosphanen [7] beobachtet man zum Teil ähnliche Abweichungen.

Eine unter Chlorwasserstoff-Eliminierung nach Gl. (2) ablaufende Synthese von [Bis(alkylsulfano)methyliden]phosphanen **19** wurde kürzlich von KOLODIAZHNYI u. Mitarb. publiziert; auch ISSLEIB u. Mitarb. konnten inzwischen ähnliche Verbindungen darstellen [30].



### Molekül- und Kristallstruktur des [Bis(trimethylsilylsulfano)methyliden]phenylphosphans **4a**

Von den bisher synthetisierten [Bis(trimethylsilylsulfano)methyliden]phosphanen **4** eignet sich das schon länger bekannte Phenyl-Derivat **4a** am besten für eine Röntgenstrukturanalyse. Durch Umkristallisieren aus Cyclopentan (+20°/−34°C) erhält man geeignete Einkristalle; die systematischen Auslöschungen (h0l: l = 2n + 1; 0k0: k = 2n + 1) der Bürger-Präzessionsaufnahmen weisen auf die monokline, zentrosymmetrische Raumgruppe P<sub>2</sub><sub>1</sub>/c hin. Die Gitterkonstanten sind in Tab. 2 zusammengestellt; Einzelheiten zur Messung und zu den Verfeinerungen können Tab. 3 entnommen werden. In Tab. 4 und 5 finden sich die Ortskoordinaten und die isotropen sowie die anisotropen Temperaturfaktoren; Tab. 6 bis 9 enthalten Bindungslängen und -winkel, intra- und intermolekulare Kontaktabstände sowie einige Torsionswinkel und Angaben zu den das Molekül charakterisierenden Ausgleichsebenen.

Tabelle 2 Kristalldaten des [Bis(trimethylsilylsulfano)methyliden]phenylphosphans **4a** bei +20°/−95 ± 3°C.

Monoklin, Raumgruppe P<sub>2</sub><sub>1</sub>/c; Z = 4; Meßtemp. −95 ± 3°C; Raumerfüllung nach KITAI-GORODSKII [31a]: 71%<sup>a</sup>; Schmp. +47°C (im abgeschm. Röhrchen unter Argon). Die Gitterkonstanten wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit den genauen Positionen von 13/16 Reflexen am Diffraktometer verfeinert.

a = 1396,4(2)/1386,4(8) pm  
 b = 1044,3(8)/1036,0(7) pm  
 c = 1296,7(4)/1281,7(8) pm

β = 100,79(2)/101,23(4)°  
 V = 1857 · 10<sup>6</sup>/1806 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>

<sup>a</sup>) Der Berechnung liegen die in Tab. 6 angegebenen Bindungslängen und folgende Werte für die intermolekularen Radien zugrunde [31b, c]: Si 210; P 185; S 180; C 180; H 117 pm.

Abb. 1 zeigt ein [Bis(trimethylsilylsulfano)methyliden]phenylphosphan-Molekül in stereoskopischer Darstellung; in Abb. 2 sind charakteristische gerundete Strukturparameter eingezeichnet.

Die Atome der zentralen P=C-Einheit wurden nur mit dem Elementsymbol gekennzeichnet; im Phenylrest sind die Kohlenstoffatome fortlaufend, die Wasserstoffatome entsprechend numeriert. Bei den Trimethylsilylsulfano-Substituenten gibt die auf das Elementsymbol folgende Ziffer an, welcher Gruppe das jeweilige Atom angehört; die zugehörigen Wasserstoffatome unterscheiden sich lediglich in einer zusätzlichen Laufzahl.

Tabelle 3 Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung

Gerät	automatisch gesteuertes Vierkreisdiffraktometer Picker FACS-1
Strahlung	MoK $\alpha$ ; Graphitmonochromator mit Reflex 002
ungefähre Kristallabmessungen	0,25 $\times$ 0,35 $\times$ 0,55 mm, keilförmige Gestalt
Meßbereich und -temperatur	3,5° $\leq$ 2 $\theta$ $\leq$ 50°; -95 $\pm$ 3°C
gemessene Oktanten	hkl; h $\bar{k}$ l; h $\bar{k}$ l; $\bar{h}$ kl
Scanmodus	$\omega$ -2 $\theta$ Scan
Scanbreite; Dispersion	1,6°; 0,7
Scangeschwindigkeit	2 grad $\cdot$ min <sup>-1</sup>
Untergrundmeßzeit	je 20 s vor und nach Messung der Reflexintensität
Zahl der Standardreflexe	2 Standardreflexe bei einer Periode von 100 Reflexen
symmetrieunabhängige Daten	3173
Meßwerte mit F <sub>0</sub> $\leq$ 2 $\sigma$ (F <sub>0</sub> )	180 <sup>a</sup> )
linearer Absorptionskoeffizient	$\mu = 4,4$ cm <sup>-1</sup> [31d]; keine Absorptionskorrektur
Programmsysteme	MULTAN [31e]; X-Ray [31f]
Atomformfaktorkurven	CROMER und MANN [31g]
jeweils mehrere Verfeinerungszyklen im Block-Diagonalmatrix-Verfahren mit anschließenden Differenz-Fouriersynthesen; Minimalisierung der Funktion $\Sigma w( F_o  -  F_c )^2$	
Gewichtsfunktion w	Schema 3 des Programmsystems X-Ray [31f] mit den Parametern: A = 0,1; B = 0,33; C = 38,0
R-Wert <sup>b</sup> )	0,032 für die beobachteten Reflexe und für den gesamten Datensatz
Restelektronendichte	0,3 $\cdot$ 10 <sup>30</sup> e $\cdot$ m <sup>-3</sup>

<sup>a</sup>) Ersatz des Meßwertes durch 1,4 $\sigma$ (F<sub>0</sub>); nur 27 Reflexe mit F<sub>c</sub> > F<sub>0</sub> trugen bei einem zusätzlichen Gewichtungsfaktor 1/ $\sqrt{2}$  zu den Verfeinerungen bei; <sup>b</sup>) R =  $\Sigma |F_o| - |F_c| / \Sigma |F_o|$

Tabelle 4 Ortskoordinaten und Parameter des Debye-Waller-Faktors B (10<sup>-30</sup> m<sup>2</sup>) für die Atome der asymmetrischen Einheit.

Die Bezeichnung der Atome ist Abb. 1 oder dem Text zu entnehmen. Bei der Ermittlung der isotropen Temperaturfaktoren wurden die unten angeführten Lageparameter konstant gehalten, die Verfeinerung konvergierte zu einem R-Wert von 0,093.

	x	y	z	B		x	y	z	B
P	0,32483(3)	0,95837(5)	0,62588(4)	2,04(3)	H111	-0,165(2)	1,039(3)	0,666(2)	4,3(6)
C	0,2280(1)	1,0280(2)	0,6677(1)	2,0(1)	H112	-0,107(2)	0,919(3)	0,700(3)	4,6(6)
					H113	-0,120(2)	0,970(3)	0,585(3)	3,7(6)
S1	0,11059(3)	0,95843(5)	0,65265(4)	2,01(3)	H121	0,083(2)	1,180(3)	0,863(2)	3,2(6)
Si1	0,00334(4)	1,09428(5)	0,69388(4)	1,67(3)	H122	0,031(2)	1,053(3)	0,878(2)	3,6(6)
C11	-0,1096(1)	0,9934(2)	0,6557(2)	2,4(1)	H123	-0,025(2)	1,178(3)	0,851(2)	3,3(6)
C12	0,0264(2)	1,1289(2)	0,8388(2)	2,4(1)	H131	0,047(2)	1,290(3)	0,621(2)	3,9(6)
C13	-0,0080(2)	1,2422(2)	0,6109(2)	2,5(1)	H132	-0,057(3)	1,294(3)	0,629(3)	5,1(7)
					H133	-0,027(2)	1,223(3)	0,543(3)	4,3(6)
S2	0,24176(3)	1,18166(5)	0,72849(4)	2,23(3)					
Si2	0,39731(4)	1,23238(5)	0,77311(4)	1,89(3)	H211	0,446(2)	1,420(3)	0,871(2)	3,5(6)
C21	0,3851(2)	1,3876(2)	0,8432(2)	2,8(1)	H212	0,352(2)	1,376(3)	0,899(2)	4,0(6)
C22	0,4654(2)	1,1112(2)	0,8646(2)	3,1(2)	H213	0,351(2)	1,449(3)	0,795(3)	4,6(6)
C23	0,4550(2)	1,2604(3)	0,6566(2)	3,7(2)	H221	0,527(3)	1,133(4)	0,890(3)	5,7(8)
					H222	0,434(3)	1,098(4)	0,919(3)	6,2(9)
C1	0,2837(1)	0,7988(2)	0,5741(2)	1,9(1)	H223	0,470(3)	1,036(4)	0,833(3)	6,8(9)
C2	0,2475(1)	0,7073(2)	0,6327(2)	2,4(1)	H231	0,521(3)	1,289(3)	0,680(3)	5,1(7)
C3	0,2296(2)	0,5803(2)	0,5921(2)	2,9(1)	H232	0,465(3)	1,186(4)	0,622(3)	6,4(9)
C4	0,2484(2)	0,5493(2)	0,4930(2)	2,8(1)	H233	0,418(3)	1,317(4)	0,606(3)	6,7(9)
C5	0,2850(2)	0,6423(2)	0,4339(2)	2,8(1)					
C6	0,3031(1)	0,7663(2)	0,4748(2)	2,4(1)	H2	0,235(2)	0,725(2)	0,698(2)	2,1(4)
					H3	0,203(2)	0,522(3)	0,636(2)	4,2(6)
					H4	0,236(2)	0,463(3)	0,467(2)	4,1(6)
					H5	0,297(2)	0,620(3)	0,366(2)	3,7(6)
					H6	0,327(2)	0,827(3)	0,436(2)	3,1(5)

Tabelle 5 Daten zur Anisotropie der thermischen Schwingung mit Ausnahme der Wasserstoffatome  
In der Tabelle sind die Parameter  $U_{ij}$  ( $10^{-22}$  m<sup>2</sup>) des Temperaturfaktors  
 $\exp \{-2\pi^2(U_{11} \cdot h^2 \cdot a^{*2} + U_{22} \cdot k^2 \cdot b^{*2} + \dots + 2 \cdot U_{23} \cdot k \cdot l \cdot b^* \cdot c^*)\}$  aufgeführt.

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
P	1,90(2)	2,49(2)	3,67(3)	-0,10(2)	0,84(2)	-0,69(2)
C	2,07(9)	2,38(9)	2,36(9)	0,01(7)	0,16(7)	-0,19(7)
S1	1,76(2)	2,24(2)	3,89(3)	-0,20(2)	0,66(2)	-1,00(2)
Si1	1,89(2)	2,07(2)	2,44(3)	0,32(2)	0,36(2)	-0,07(2)
C11	2,26(10)	3,34(11)	3,77(12)	-0,04(8)	0,48(8)	0,13(10)
C12	3,11(11)	2,96(11)	2,95(10)	0,36(9)	0,68(8)	-0,13(9)
C13	3,25(11)	2,92(11)	3,32(11)	0,12(9)	-0,06(9)	0,38(9)
S2	1,80(2)	2,39(2)	4,54(3)	-0,11(2)	0,39(2)	-1,29(2)
Si2	1,90(2)	2,13(3)	3,37(3)	-0,37(2)	0,46(2)	-0,32(2)
C21	3,06(11)	2,97(11)	5,26(14)	-0,47(9)	0,61(11)	-1,25(10)
C22	3,28(12)	3,46(12)	4,57(13)	0,00(10)	-0,57(10)	-0,31(11)
C23	5,84(17)	3,95(14)	5,58(15)	-1,72(12)	3,04(14)	-0,58(13)
C1	1,84(8)	2,52(9)	3,17(9)	0,57(7)	0,23(7)	-0,41(8)
C2	2,77(10)	3,17(10)	3,48(11)	0,24(8)	0,92(8)	-0,46(9)
C3	3,04(10)	2,84(10)	5,41(13)	-0,07(8)	1,02(9)	-0,28(10)
C4	2,76(10)	3,07(11)	5,15(13)	0,40(8)	-0,05(9)	-1,65(10)
C5	3,33(11)	4,27(12)	3,21(11)	1,01(9)	0,05(8)	-1,17(9)
C6	2,64(9)	3,31(10)	3,17(10)	0,64(8)	0,42(8)	0,07(9)

Tabelle 6 Intramolekulare Bindungslängen (pm) und -winkel (°)

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer der Koordinatenungenauigkeit (Tab. 4) auch den Fehlereinfluss der Gitterkonstanten (Tab. 2). Die C—H Abstände liegen zwischen 88 und 96 pm, die C—C—H, Si—C—H und H—C—H Winkel zwischen 115 und 124°, 107 und 117° bzw. 100 und 112°. Die mittleren Abstände und Winkel<sup>a)</sup> berechnen sich aus den Einzelwerten der jeweiligen Gruppe.

Bindungslängen							
P—C	170,0(2)	P—C1	183,1(2)	C—Si <sup>a)</sup>	175,5(2)	C—S2	176,7(2)
S1—Si1 <sup>a)</sup>	218,6(1)	S2—Si2	218,5(1)	Si1—C11 <sup>a)</sup>	186,7(2)	Si1—C12	185,7(2)
Si1—C13	185,4(2)	Si2—C21	186,6(3)	Si2—C22	184,7(3)	Si2—C23	184,9(4)
C1—C2 <sup>a)</sup>	139,0(3)	C2—C3	138,4(3)	C3—C4	138,3(4)	C4—C5	138,1(3)
C5—C6	139,2(3)	C6—C1	139,3(3)				
Bindungswinkel							
C—P—C1	106,7(1)	P—C—S1	124,3(1)	P—C—S2	119,8(1)	S1—C—S2	115,9(1)
C—S1—Si1 <sup>a)</sup>	111,7(1)	C—S2—Si2	110,4(1)	Si1—Si1—C11 <sup>a)</sup>	98,7(1)	S2—Si2—C21	99,0(1)
S1—Si1—C12 <sup>a)</sup>	111,9(1)	Si1—Si1—C13	112,3(1)	S2—Si2—C22	111,0(1)	S2—Si2—C23	112,7(1)
C11—Si1—C12 <sup>a)</sup>	110,0(1)	C11—Si1—C13	109,8(1)	C12—Si1—C13	113,1(1)	C21—Si2—C22	111,3(1)
C21—Si2—C23	110,3(1)	C22—Si2—C23	111,9(1)	P—C1—C2	124,4(2)	P—C1—C6	116,6(2)
C1—C2—C3 <sup>a)</sup>	120,6(2)	C2—C3—C4	120,5(2)	C3—C4—C5	119,7(2)	C4—C5—C6	119,8(2)
C5—C6—C1	120,9(2)	C6—C1—C2	118,5(2)				

a) Mittelwerte: C—S 176; S—Si 219; Si—C 186; C—C 139; C—S—Si 111; S—Si—C 99 und 112; C—Si—C 111; C—C—C 120.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse bestätigen die für Verbindung **4a** bereits aufgrund NMR-spektroskopischer Daten vorgeschlagene Konstitution eines Alkylidenphosphans mit zwei chemisch nicht äquivalenten Trimethylsilylsulfano-Gruppen. Die P=C-Bindungslänge von 170 pm (Tab. 6) ordnet sich in den für Alkylidenphosphane charakteristischen engen Bereich von 168 bis 172 pm [32—34, 37] ein. Die Abstände des Methylidenkohlenstoffatoms C zu den Schwefel-



Tabelle 7 Einige charakteristische intra- und intermolekulare Kontaktabstände (pm)

Die Tabelle enthält nur Abstände, die kleiner als die um 20 pm erhöhten Summen der van-der-Waals-Radien sind. In b) gehört das jeweils zuerst genannte Atom zur asymmetrischen Einheit, die Koordinaten des zweiten werden durch die angegebene Symmetrieeoperation erzeugt. Bei Kontakten zu Methylgruppen sind nur die Abstände zu den jeweiligen Kohlenstoffatomen angegeben.

## a) intramolekular

P—S1	306	C1—S1	323	Si1—S2	337	Si2—P	345	C11—S1	308
S1—S2	299	C2—S1	329	C12—S2	359	C22—P	365	C21—S2	309
S2—P	300	C2—C	311	C13—S2	355	C23—P	360		

## b) intermolekular

$-x; -y + 2; -z + 1$		$-x; y + 1/2; -z + 3/2$		$-x + 1; y + 1/2; -z + 3/2$		$x; -y + 3/2; z + 1/2$			
C11—S1	398	C12—S1	392	C21—P	403	C12—C4	380		
C13—S1	399	C12—C11	395	C23—C22	382	C22—C5	385		
C11—C6	380	C13—C11	406	C22—C6	381				
		C21—C11	398			$x; -y + 5/2; z + 1/2$			
		C13—C12	407			C12—C13	385		
		C12—C3	386			C22—C23	400		

## c) van-der-Waals-Radien (pm) [31 b, c]

C 170; P 185; S 180; Si 210; CH<sub>3</sub> 200

Tabelle 8 Beschreibung der Molekülkonformation durch die Torsionswinkel  $\varphi$ (°)

Das Vorzeichen des Winkels  $\varphi$ (A—B—C—D) ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A—B durch eine Drehung im Uhrzeigersinn mit der Bindung C—D zur Deckung gebracht wird [31 h].

$\varphi$ (C1-P-C-S1)	-4,0	$\varphi$ (C1-P-C-S2)	+177,2	$\varphi$ (P-C-S1-Si1)	-170,7	$\varphi$ (P-C-S2-Si2)	-14,1
$\varphi$ (S1-C-S2-Si2)	+167,0	$\varphi$ (S2-C-S1-Si1)	+8,1	$\varphi$ (C-S1-Si1-C11)	+174,7	$\varphi$ (C-S2-Si2-C21)	-175,4
$\varphi$ (C-P-C1-C2)	-57,7	$\varphi$ (C-P-C1-C6)	+131,5				

Tabelle 9 Entfernung (pm) der Atome von den Ausgleichsebenen und Winkel zwischen den Flächennormalen.

Die Ausgleichsebenen werden durch die Positionen der zuerst genannten Atome festgelegt; deren Abweichungen sind mit einem Stern (\*) gekennzeichnet.

## Ausgleichsebene A

P	-0,3*	C	+0,8*	S1	-0,3*	S2	-0,2*	Si1	-31,3	C11	-43,0
Si2	+47,1	C21	+52,0	C1	+9,6	C2	+112,1				

## Ausgleichsebene B (Phenylgruppe)

C1	-0,6*	C2	+0,4*	C3	0,0*	C4	-0,1*	C5	-0,1*	C6	+0,5*
P	+21,4	H2	+0,6	H3	-2,3	H4	-0,1	H5	-0,7	H6	+0,5
C	-101,0										

Winkel zwischen den Flächennormalen der Ausgleichsebenen A und B: 54,6°

atomen S1 und S2 sind mit 175,5 und 176,7 pm gegenüber dem Standardwert für eine C(sp<sup>3</sup>)-S-Bindung von 179 pm [35, 36] geringfügig verkürzt. Im 1,2-Di-(*tert*-butyl)-3-dimethylamino-1-thio-4-trimethylsilylsulfano-1λ<sup>5</sup>, 2λ<sup>3</sup>-diphosphet-3-en findet man mit 178 pm eine ähnliche Bindungslänge [8]; im Vergleich hierzu beträgt der mittlere C—S-Abstand im Dimeren des Methyl-Derivates **4d** [1] 183 pm. Die mit 218,6 bzw. 218,5 pm gleich langen Si—S-Bindungen sind gegenüber Werten zwischen 213 und 216 pm, wie sie an den bereits genannten, in unserem Arbeitskreis synthetisierten [1, 8] sowie an weiteren vergleichbaren (s. [1])

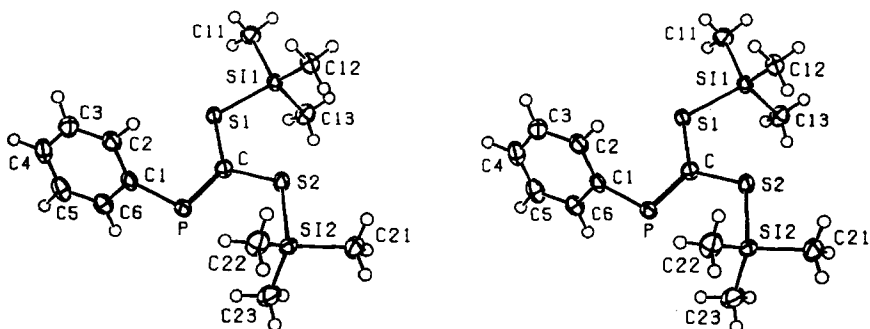


Abb. 1 Stereoskopische Darstellung eines [Bis(trimethylsilylsulfano)methyliden]phenylphosphan-Moleküls.

Die Zeichnung wurde mit dem Programm ORTEP [31i] erstellt. Die Schwingungsellipsoide enthalten 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit; der Radius der Wasserstoffatome beträgt willkürlich 10 pm.

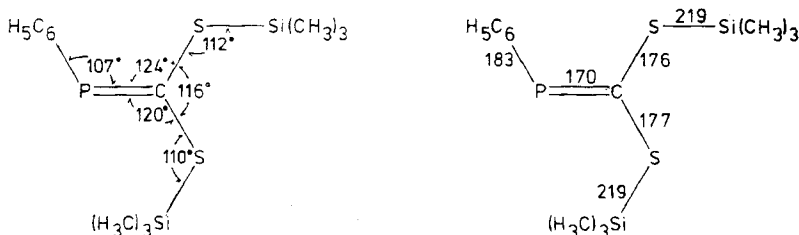


Abb. 2 Charakteristische gerundete Bindungswinkel und -längen in Verbindung 4a

Verbindungen beobachtet wurden, geringfügig verlängert. Aufgrund dieses Befundes kann die Frage nach einer stabilisierenden Wechselwirkung zwischen freien Elektronenpaaren an den Schwefelatomen und dem  $(3p-2p)\pi$ -Bindungssystem der  $P=C$ -Gruppe über die Betrachtung der Bindungslängen allein nicht beantwortet werden. Vielmehr ergibt sich auch für die  $P=C-S-Si$ -Einheiten ein Bild mit geringfügig verlängerten  $S-Si$  und entsprechend verkürzten  $C-S$ -Bindungen, wie es von uns ähnlich auch für die  $P=C-O-Si$ -Gruppen im {Bis-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsilyloxy)propyliden]phosphano}methan [37] angetroffen wurde. Nach neueren Untersuchungen am 1,3-Benzazaphosphol [20] und am *tert*-Butyl[(dimethylamino)methyliden]phosphan [21] haben selbst starke Verkürzungen der benachbarten  $C-N$ -Abstände einen nur geringen Einfluß auf die  $P=C$ -Bindungslänge. Allerdings konnten APPEL u. Mitarb. [34] kürzlich durch Röntgenstrukturanalysen an zwei ähnlichen [Aminomethyliden]phosphanen den Einfluß der Konjugation eindeutig nachweisen.

Starke Wechselwirkungen zwischen den Substituenten der zentralen, planaren (Tab. 9)  $PCS_2$ -Einheit werden vermieden, indem die von dieser Baugruppe ausgehenden Bindungen  $P-C1$ ,  $S1-Si1$  und  $S2-Si2$  in der Ebene gleichsinnig abgewinkelt sind (Abb. 1). Dies führt zu Kontakten zwischen den Atomen  $C1-S1$

und C2—S1, Si1—S2, C12—S2 und C13—S2 sowie Si2—P, C22—P und C23—P (Tab. 7). Mit  $106,7^\circ$  (Tab. 6) liegt der Winkel C—P—C1 am zweifach koordinierten Phosphoratom nur wenig über den bisher an anderen, nichtcyclischen Systemen beobachteten Werten [10, 37]. Wechselwirkungen zwischen dem Phenylrest und S1 haben zwar eine Aufweitung des Winkels P—C—S1 auf  $124,3^\circ$  zur Folge, durch Verengung von S1—C—S2 wird aber die erwartete Winkelsumme von  $360,0^\circ$  am Kohlenstoffatom C erreicht. Da die beiden Trimethylsilylgruppen in ihren Kontakten zu S2 bzw. P sehr ähnliche sterische Verhältnisse vorfinden, sind die Bindungswinkel an den Schwefelatomen mit  $111,7^\circ$  und  $110,4^\circ$  gleich; sie unterscheiden sich kaum von den bereits in [1] diskutierten Werten aus ähnlichen Verbindungen.

Eine mögliche Beeinflussung der Kopplungskonstanten  ${}^5J_{P\dots Si2\dots H}$ ,  ${}^4J_{P\dots Si2-C}$  und  ${}^3J_{P\dots Si2}$  durch Kontakte zwischen dem Phosphoratom und der Trimethylsilylgruppe 2 haben wir bereits erörtert. Die C—C- und Si—C-Abstände aus dem Phenyl- und den Trimethylsilyl-Substituenten weichen nur geringfügig vom Standard [36] ab, bei Durchsicht von Tab. 6 fallen aber Unterschiede zwischen den P—C—C-Winkeln einerseits und den S—Si—C-Winkeln andererseits auf. Für die Vergrößerung des P—C1—C2-Winkels auf  $124,4^\circ$  und die gleichzeitige Verkleinerung des P—C1—C6-Wertes auf  $116,6^\circ$  ist die bereits erwähnte Wechselwirkung zwischen den Atomen C2 und S1 ebenso verantwortlich wie für die Auslenkung von C1 um  $+9,6$  pm aus der von den Atomen C, P, S1 und S2 definierten Ausgleichsebene A (Tab. 9). Da ein freies Molekül diesem Zwang leicht durch Aufweitung des zu  $-57,7^\circ$  (Tab. 8) beobachteten Torsionswinkels  $\varphi(C-P-C1-C2)$  ausweichen könnte, müssen hier Packungskräfte wirksam sein. Überraschenderweise sind die Atome Si1 und Si2 mit  $-31,3$  und  $+47,1$  pm nur wenig aus der bereits erwähnten Ausgleichsebene A herausgerückt. Die gestaffelte Anordnung der Trimethylsilyl-Substituenten wird durch die Torsionswinkel  $\varphi(C-S1-Si1-C11)$  und  $\varphi(C-S2-Si2-C21)$  von  $+174,7^\circ$  bzw.  $-175,4^\circ$  charakterisiert. Da hierbei S2 zwischen die Methylreste von C12 und C13 sowie P zwischen C22 und C23 eingreift, werden die Winkel  $S_n-Sin-Cn1$  ( $n = 1$  oder  $2$ ) im Mittel auf  $98,9^\circ$  verengt, die übrigen S—Si—C-Winkel auf durchschnittlich  $112^\circ$  aufgeweitet.

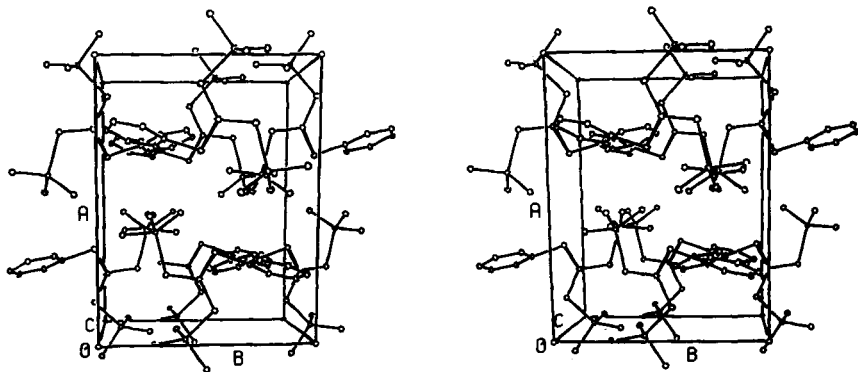


Abb. 3 Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle.

Zur besseren Übersicht sind in der ORTEP-Zeichnung [31i] nicht nur die zur Elementarzelle gehörenden vier, sondern insgesamt acht Moleküle dargestellt; die Wasserstoffatome sind nicht wiedergegeben.

Abb. 3 zeigt die Anordnung der Moleküle im Kristall. Entlang [100] wechseln sich Phenyl- und Trimethylsilylsulfano-Gruppen ab; die zugehörigen intermolekularen Abstände sind jedoch größer als die Summe der van-der-Waals-Radien (Tab. 7). Die Methylreste jeweils zweier über die zweizählige Schraubensymmetrieachse symmetrieverknüpfter Trimethylsilyl-Substituenten weisen hingegen enge Kontakte auf.

### Präparativer Teil

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Natrium in Gegenwart von Benzophenon vortrocknet und anschließend über Lithiumalanat destilliert oder mit Molekularsieben von Wasserspuren befreit; als Schutzgas diente Reinstargon. Bei den NMR-Spektren geben positive  $\delta$ -Werte chemische Verschiebungen zu tieferem Feld an.

**4a** {R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}. Da Synthese und Charakterisierung von Verbindung **4a** bereits [2] veröffentlicht wurden, geben wir hier nur das noch fehlende IR-Spektrum an.

IR-Spektrum {Nujol-Verreibung zwischen KBr-Platten; Angabe mit Nujol-Banden (N)}: 3070 m, 3055 m, 2920 vs (N), 2860 vs (N), 2720 w, 2670 vw, 2100 vw, 2040 w, 1995 vw, 1955 vw, 1940 w, 1885 vw, 1870 w, 1795 vw, 1745 w, 1640 w, 1580 w, 1565 vw, 1460 s (N), 1405 m, 1370 s (N), 1325 vw, 1260 m, 1250 vs, 1180 w, 1165 vw, 1150 w, 1080 m, 1060 w, 1050 (sh), 1030 s, 995 m, 970 w, 840 vs, 815 vs, 750 s, 735 vs, 720 w (N), 695 vs, 665 vw, 625 vs, 595 w, 505 s, 470 s, 440 vw, 415 m, 395 m (cm<sup>-1</sup>).

**4b** {R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}. Synthese: Zu einer auf -50°C gekühlten Lösung von 6,7 g (28,6 mmol) *tert*-Butylbis(trimethylsilyl)phosphan **1b** in 10 ml 1,2-Dimethoxyethan tropft man unter Rühren 2,3 g (30,3 mmol; 1,06fache Menge) Kohlenstoffdisulfid in 10 ml des gleichen Lösungsmittels. Um den Ansatz vor Lichteinfall zu schützen, wird der Kolben mit Aluminiumfolie umwickelt. Die Reaktion ist nach Erwärmen auf Zimmertemperatur beendet; nach Abdestillieren aller bei -15°C im Vakuum flüchtigen Anteile wird der teilweise kristalline Rückstand aus Cyclopentan (+20°/-78°C) umkristallisiert. Ausbeute: 7,6 g (24,5 mmol); 86%.

Charakterisierung. Zersp.: +25°C (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon). Die farblosen, oxydationsempfindlichen, übelriechenden Kristalle sind auch unter Luftausschluß bei Zimmertemperatur nicht beständig.

Elementaranalyse: C<sub>11</sub>H<sub>27</sub>PS<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, P: ber. 9,97 (gef. 10,4), S: 20,64 (20,01), Si: 18,09 (17,6)%. Molmasse (kryoskopisch in Benzol): 310,60 (305).

Charakteristische Massen aus dem Massenspektrum (Massenspektrometer CH7-A der Firma Varian MAT; Ionisierungsenergie 70 eV; Quellentemperatur 200°C): M<sup>+</sup> 310,0 (12); 223,0 (24); [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>S-CH<sub>3</sub> 163,0 (18); 147,0 (53); (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CPCS 132,0 (4); 117,0 (21); (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si 73,0 (100%).

IR-Spektrum (kapillar zwischen KBr-Platten): 2950 s, 2905 w, 2895 s, 2850 s, 1470 s, 1450 m, 1440 (sh), 1415 (sh), 1405 m, 1360 s, 1320 w, 1265 m, 1250 vs, 1180 m, 1040 s, 930 w, 850 vs, 840 (sh), 805 vs, 755 s, 695 m, 630 vs, 585 w, 510 (sh), 500 m, 485 w, 470 m, 445 w, 435 w, 410 s (cm<sup>-1</sup>).

**4c** {R = Mesityl}. Synthese. 5,6 g (18,9 mmol) Mesitylbis(trimethylsilyl)phosphan **1c** und 1,5 g (19,7 mmol; 1,04fache Menge) Kohlenstoffdisulfid werden in der oben angegebenen Weise umgesetzt; der Reaktionsverlauf ist jedoch <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch zu überwachen. Nach drei Tagen bei Zimmertemperatur destilliert man alle bei +20°C flüchtigen Anteile ab. [Bis(trimethylsilylsulfano)methyliden]mesitylphosphan **4c** bleibt als rotes, nicht zu kristallisierendes Öl zurück, das sich beim Versuch einer Vakuumdestillation vollständig zersetzte. Aufgrund dieser thermischen Instabilität haben wir auf die Aufnahme eines IR- und Massenspektrums verzichtet. Rohausbeute: 6,5 g (17,4 mmol); 92%.

Charakterisierung. Elementaranalyse: C<sub>16</sub>H<sub>29</sub>PS<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, P: ber. 8,31 (gef. 8,8), S: 17,21 (16,8); Si: 15,07 (14,4)%. Molmasse (kryoskopisch in Benzol): 372,68 (364).

Die Messungen wurden am Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe, die Berechnungen an der Anlage Univac 1108 des Rechenzentrums der Universität Karlsruhe durchgeführt. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die Bereitstellung von Personal- (G.U.) und Sachmitteln sowie der Bayer AG, Leverkusen, für Chemikalienspenden.

## Literatur

- [1] XXII. Mitteilung: BECKER, G.; MASSA, W.; SCHMIDT, R. E.; UHL, G.: *Z. anorg. allg. Chem.* **517** (1984) 75.
- [2] BECKER, G.; GRESSER, G.; UHL, W.: *Z. anorg. allg. Chem.* **463** (1980) 144.
- [3] BECKER, G.; MUNDT, O.; RÖSSLER, M.; SCHNEIDER, E.: *Z. anorg. allg. Chem.* **443** (1978) 42.
- [4] BECKER, G.: *Z. anorg. allg. Chem.* **423** (1976) 242.
- [5] BECKER, G.: *Z. anorg. allg. Chem.* **430** (1977) 66.
- [6] BECKER, G.; RÖSSLER, M.; UHL, W.: *Z. anorg. allg. Chem.* **473** (1981) 7.
- [7] BECKER, G.; BECKER, W.; EICHLER, G.; UHL, W.: in Vorbereitung.
- [8] BECKER, G.; BECKER, W.; UHL, G.: *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- [9] BECKER, G.; UHL, W.; WESSELY, H.-J.: *Z. anorg. allg. Chem.* **479** (1981) 41.
- [10] APPEL, R.; KNOLL, F.; RUPPERT, I.: *Angew. Chem.* **93** (1981) 771.
- [11] APPEL, R.; FÖRSTER, H.; LAUBACH, B.; KNOLL, F.; RUPPERT, I.: *Angew. Chem.* **94** (1982) 460.
- [12] ESHTLAGH-HOSSEINI, H.; KROTO, H. W.; NIXON, J. F.; OHASHI, O.: *J. Organomet. Chem.* **181**, (1979) C1; ESHTLAGH-HOSSEINI, H.; KROTO, H. W.; NIXON, J. F.; BROWNSTEIN, S.; MORTON, J. R.; PRESTON, K. F.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 653.
- [13] ISSLEIB, K.; SCHMIDT, H.; WIRKNER, CH.: *Z. anorg. allg. Chem.* **473** (1981) 85; ISSLEIB, K.; SCHMIDT, H.; WIRKNER, CH.: *Z. Chem.* **20** (1980) 153; **20** (1980) 419; COWLEY, A. H.; EBSWORTH, E. A. V.; KEMP, R. A.; RANKIN, D. W. H.; STEWART, C. A.: *Organometallics* **1** (1982) 1720.
- [14] APPEL, R.; WESTERHAUS, A.: *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 2159.
- [15] OEHME, H.; LEISSRING, E.; MEYER, H.: *Z. Chem.* **21** (1981) 407; s. auch OEHME, H.; LEISSRING, E.; MEYER, H.: *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 1141.
- [16] ISSLEIB, K.; LEISSRING, E.; MEYER, H.: *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 4475; MARKOVSKII, L. N.; ROMANENKO, V. D.; PIDVARKO, T. I.: *Zh. Obshch. Khim.* **52** (1982) 1925.
- [17] ISSLEIB, K.; SCHMIDT, H.; MEYER, H.: *J. Organomet. Chem.* **192** (1980) 33; ISSLEIB, K.; SCHMIDT, H.; WIRKNER, CH.: *Synth. React. Inorg. Metal.-Org. Chem.* **11** (1981) 279.
- [18] SCHMIDPETER, A.; GEBLER, W.; ZWASCHKA, F.; SHELDRIK, W. S.: *Angew. Chem.* **92** (1980) 767; s. auch: PRISHCHENKO, A. A.; LUTSENKO, I. F.: *Zh. Obshch. Khim.* **51** (1981) 2630.
- [19] BECKER, G.; BECKER, W.; MUNDT, O.: unveröffentlicht; FLUCK, E.: *Topics in Phosphorus Chemistry* **10** (1980) 193, Tab. IV; s. auch: YOSHIFUJI, M.; TOYOTA, K.; SHIBAYAMA, K.; INAMOTO, N.: *Chem. Lett.* **1983**, 1653.
- [20] BECKER, G.; MUNDT, O.; UHL, W.; WITTHAUER, C.: in Vorbereitung.
- [21] BECKER, G.; MÜNCH, A.; RIEFFEL, H.; SIMON, A.; WESSELY, H.-J.: unveröffentlicht.
- [22] MARTIN, G. J.; MARTIN, M. L. in EMSLEY, J. W.; FEENEY, J.; SUTCLIFFE, L. H. (Hrsg.): *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Bd. 8, S. 163, Pergamon Press, Oxford 1972; MARTIN, G. J.; MARTIN, M. L.; GOUESNARD, J.-P.; in DIEHL, P.; FLUCK, E.; KOSFELD, R. (Hrsg.): *NMR Basic Principles and Progress*, Bd. 18 (<sup>15</sup>N-NMR Spectroscopy), S. 194 u. 246, Springer-Verlag, Berlin 1981.
- [23] LEVY, G. C.; LICHTER, R. L.: *Nitrogen-15 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, S. 124f., Wiley-Interscience, New York 1979.
- [24] WITANOWSKI, M.; STEFANIAK, L.; WEBB, G. A. in WEBB, G. A. (Hrsg.): *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Bd. 11B („Nitrogen NMR Spectroscopy“), S. 114f., Academic Press, London 1981.
- [25] GIL, V. M. S.; FORMOSINHO-SIMÕES, S. J. S.: *Mol. Phys.* **15** (1968) 639.

- [26] HILTON, J.; SUTCLIFFE, L. H. in EMSLEY, J. W.; FEENEY, J.; SUTCLIFFE, L. H. (Hrsg.): Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Bd. 10, S. 27, Pergamon Press, Oxford 1975.
- [27] LEWIN, A. H.: J. Amer. Chem. Soc. **86** (1964) 2303.
- [28] GÜNTHER, H.: NMR-Spektroskopie, S. 106f., Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- [29] KALINOWSKI, H.-O.; LUBOSCH, W.; SEEBACH, D.: Chem. Ber. **110** (1977) 3733.
- [30] KOLODIAZHNYI, O. I.; SHEVCHENKO, I. V.; KUKHAR', V. P.: Zh. Obshch. Khim. **53** (1983) 473; ISSLEIB, K.: Privatmitteilung Juni 1983.
- [31] a) KITAIGORODSKII, A. I.: Organic Chemical Crystallography, Consultants Bureau, New York 1961; b) HUBBEY, J. E.: Inorganic Chemistry, 2. Aufl., S. 232, Harper and Row Publ., New York 1978; c) COTTON, F. A.; WILKINSON, G.: Advanced Inorganic Chemistry, 5. Aufl., S. 439, Wiley Interscience, New York 1980; d) IBERS, J. A.; HAMILTON, W. C. (Hrsg.): International Tables for X-Ray Crystallography, Bd. IV, S. 47f., The Kynoch Press, Birmingham 1974; e) GERMAIN, G.; MAIN, P.; WOOLFSON, M. M.: Rechenprogramm MULTAN, Acta Crystallogr. **A 27** (1971) 368; f) STEWART, J. M.; KUNDELL, F. A.; BALDWIN, J. C.: The X-Ray System of Crystallographic Programs, Computer Science Center, University of Maryland, College Park, Maryland 1970; g) CROMER, D. T.; MANN, J. B.: Acta Crystallogr. **A 24** (1968) 321; h) CAHN, R. S.; INGOLD, C.; PRELOG, V.: Angew. Chem. **78** (1966) 413; i) JOHNSON, C. K.: ORTEP, A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965.
- [32] APPEL, R.; BARTH, V.; KNOCH, F.: Chem. Ber. **116** (1983) 938; APPEL, R.; HALSTENBERG, M.; KNOCH, F.; KUNZE, H.: Chem. Ber. **115** (1982) 2371.
- [33] BAK, B.; KRISTIANSEN, N. A.; SVANHOLT, H.: Acta Chem. Scand. **A 36** (1982) 1.
- [34] APPEL, R.; KNOCH, F.; LAUBACH, B.; SIEVERS, R.: Chem. Ber. **116** (1983) 1873.
- [35] PIERCE, L.; HAYASHI, M.: J. Chem. Phys. **35** (1961) 479.
- [36] LONSDALE, K.; MACGILLAVRY, C. H.; RIECK, G. D. (Hrsg.): International Tables for X-Ray Crystallography, Bd. III, S. 276, The Kynoch Press, Birmingham 1968.
- [37] BECKER, G.; MUNDT, O.: Z. anorg. allg. Chem. **443** (1978) 53.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Januar 1984.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. GERD BECKER, Dr. OTTO MUNDT und Dr. GUDRUN UHL,  
Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ., Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80