

Alkyldinphosphane und -arsane. I

[P≡C—S]⁻[Li(dme)₃]⁺ – Synthese und Struktur

G. Becker* und K. Hübler

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

Bei der Redaktion eingegangen am 27. August 1993.

Professor Reinhard Schmutzler zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. *O,O'*-Diethylthiocarbonat setzt sich mit Bis-(tetrahydrofuran)lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid in 1,2-Dimethoxyethan unterhalb 0 °C zu Ethoxy-trimethylsilan und Tris(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-2λ³-phosphaethynylsulfanid – [P≡C—S]⁻[Li(dme)₃]⁺ – (**1a**)^{1,2}) um. Das als dunkelrote, konzentrierte Lösung erhaltene λ³-Phosphaalkin **1** entsteht neben Bis(trimethylsilyl)sulfan bzw. Kohlenstoffoxidsulfid auch bei den Umsetzungen von Kohlenstoffdisulfid mit Bis(tetrahydrofuran)lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid oder dem homologen Lithoxy-methylidinphosphan P≡C—O—Li (**2**) [1]. Das IR-Spektrum weist die für eine P≡C- und C—S-Valenzschwingung charakteristischen Absorptionen bei 1762 und 747 cm⁻¹ auf; die NMR-Parameter {δ(³¹P) – 121,3; δ(¹³C)

190,8 ppm; ¹J_{CP} 18,2 Hz} gleichen mehr den Werten der Diorganylamino-2λ³-phosphaalkine als des Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)lithoxy-methylidinphosphans (**2a**). Nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse (P2₁/c; a = 1192,6(16); b = 1239,1(19); c = 1414,8(26) pm; β = 105,91(13)° bei –100 ± 3 °C; Z = 4 Formeleinheiten; wR = 0,064) an blaßgelben, aus einem Ansatz mit *O,O'*-Diethylthiocarbonat isolierten Kristallen (Schmp. +16 °C) liegen im Festkörper getrennte [P≡C—S]⁻- und [Li(dme)₃]⁺-Ionen vor. Charakteristische Bindungslängen und -winkel sind: P≡C 155,5(11); C—S 162,0(11); Li—O 206,4(17) bis 220,3(20) pm; P≡C—S 178,9(7)°.

Alkyldynephosphanes and -arsanes. I

[P≡C—S]⁻[Li(dme)₃]⁺ – Synthesis and Structure

Abstract. *O,O'*-Diethyl thiocarbonate and bis(tetrahydrofuran)-lithium bis(trimethylsilyl)phosphanide dissolved in 1,2-dimethoxyethane, react below 0 °C to give ethoxy trimethylsilane and tris(1,2-dimethoxyethane-*O,O'*)lithium 2λ³-phosphaethynylsulfanide – [P≡C—S]⁻[Li(dme)₃]⁺ – (**1a**). Apart from bis(trimethylsilyl)sulfane or carbon oxide sulfide, dark red concentrated solutions of λ³-phosphaalkyne **1** are also obtained from reactions of carbon disulfide with bis(tetrahydrofuran)-lithium bis(trimethylsilyl)phosphanide or with the homologous lithoxy-methylidynephosphane (**2**) [1]. The ir spectrum shows two absorptions at 1762 and 747 cm⁻¹ characteristic for the P≡C and C—S stretching vibrations. The nmr parameters {δ(³¹P) – 121,3; δ(¹³C) 190,8 ppm; ¹J_{CP} 18,2 Hz} resemble much more values of diorganylamino-2λ³-phosphaalkynes than

those of bis(1,2-dimethoxyethane-*O,O'*)lithoxy-methylidynephosphane (**2a**). As found by an X-ray structure analysis (P2₁/c; a = 1192.6(16); b = 1239.1(19); c = 1414.8(26) pm; β = 105.91(13)° at –100 ± 3 °C; Z = 4 formula units; wR = 0.064) of pale yellow crystals (mp. +16 °C) isolated from the reaction with *O,O'*-diethyl thiocarbonate, the solid is built up of separate [P≡C—S]⁻ and [Li(dme)₃]⁺ ions. Typical bond lengths and angles are: P≡C 155.5(11); C—S 162.0(11); Li—O 206.4(17) to 220.3(20) pm; P≡C—S 178.9(7)°.

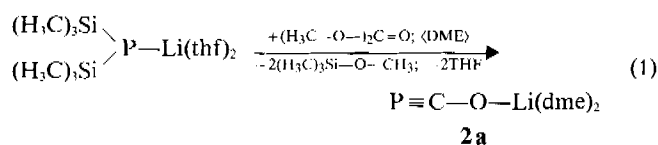
Keywords: Tris(1,2-dimethoxyethane-*O,O'*)lithium 2λ³-phosphaethynylsulfanide; [P≡C—S]⁻-anion; [Li(dme)₃]⁺-cation; heteroatom-substituted λ³-phosphaalkynes; nmr and ir data; X-ray structure determination

¹) 1,2-Dimethoxyethan (dme); Tetrahydrofuran (thf); Bis(2-methoxyethyl)ether (diglyme).

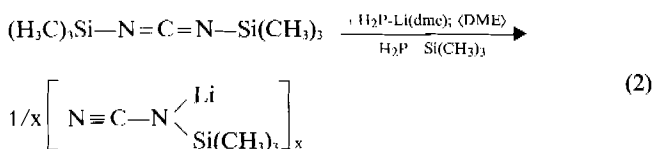
²) Den λ³-Phosphaalkinen P≡C—S—Li und P≡C—O—Li werden unabhängig vom Gehalt an koordinierendem Solvens und der Konstitution die Ziffern **1** und **2** zugeordnet; bei den röntgenstrukturanalytisch untersuchten Komplexen [P≡C—S]⁻[Li(dme)₃]⁺ und P≡C—O—Li(dme)₂ kommt das Suffix **a** hinzu.

Einleitung

Kürzlich berichteten wir über die Umsetzung von Bis(tetrahydrofuran)lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid mit Dimethylcarbonat (Gl. (1)) [1]. Die dabei gebildete Ver-



bindung $P\equiv C-O-Li(dme)_2$ (**2a**) liegt nach einer am Einkristall durchgeführten Röntgenstrukturanalyse als Neutralkomplex vor; sie reagiert mit Methanol in 1,2-Dimethoxyethan unter Lithium-Wasserstoff-Austausch zum Hydroxymethylidinphosphan, mit zwei Äquivalenten Phenylethincarbonsäure-ethylester unter zweifacher [2 + 2]-Cycloaddition und anschließender Valenzisomerisierung zu 4-Lithoxy-3,5-bis(carbethoxy)-2,6-diphenyl- λ^3 -phosphinin [2]. Nachfolgende Bemühungen, das ähnliche *N*-Lithium-*N*-trimethylsilylamido-methylidinphosphan auf analogem Weg aus *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid und (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*-lithium-phosphanid³) darzustellen, führten nicht zum Ziel. Wir isolierten vielmehr das nach Gl. (2) unter Austausch einer Trimethylsilyl-gruppe gegen Lithium gebildete, im Festkörper polymere Lithium- bzw. (Tetrahydrofuran)lithium-cyan-trimethylsilylamid [5].



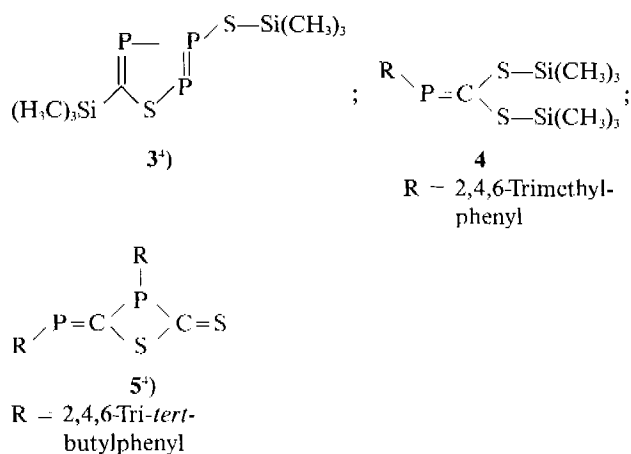
Ein Vergleich der mit den Kohlensäure-Derivaten Dimethylcarbonat und *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid durchgeführten Reaktionen läßt erkennen, daß die Darstellung eines am Kohlenstoff der $P\equiv C$ -Gruppe heteroatom-substituierten λ^3 -Phosphaalkins eng mit der gleichzeitigen Bildung von Alkoxysilanen verknüpft ist. Demzufolge gingen wir bei unseren Bemühungen um die Synthese des Thiocyanat-Homologen $P\equiv C-S-Li$ zunächst von *O,O'*-Diethylthiocarbonat aus, konnten aber die Verbindung Lithium-2 λ^3 -phosphaethinylsulfanid (**1**) inzwischen auch auf anderen Wegen aus Kohlenstoffdisulfid und aus Lithoxy-methylidinphosphan (**2**) darstellen.

Bemerkenswerterweise berichteten Appel und Moors [6] bereits 1986 über die Reaktion von Bis(tetrahydrofuran)lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid mit Kohlenstoffdisulfid bei $-78^\circ C$ in Diethylether. Zur Klärung des nach wie vor unbekanntem Reaktionsverlaufs versetzten sie den Ansatz mit Chlortrimethylsilan und isolierten mit 5-Trimethylsilyl-3-trimethylsilylsulfanyl-1,2 λ^3 ,4 λ^3 -thiadiphosphol⁴) (**3**) einen sehr ungewöhnlichen Heterocyclus. Unseren Untersuchungen zufolge läßt sich die Umsetzung in der beschriebenen Weise reproduzieren; die für das $[P\equiv C-S]^-$ -Anion charakteristische ³¹P-Resonanz bei $-121,3$ ppm wird nicht beobachtet. Zur besseren Einordnung des 1,2 λ^3 ,4 λ^3 -Thiadiphosphols sei bereits hier angemerkt, daß

³) Da meist nicht bekannt ist, welche Spezies Lithiumphosphanide in Lösung bilden, beziehen wir uns im Text und in den Gleichungen nach Möglichkeit auf die kristallinen Verbindungen definierter Zusammensetzung. So liegt (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*-lithium-phosphanid im Festkörper als kettenförmiges Polymer [3] vor; aus Lösung läßt sich jedoch der Neutralkomplex $H_2P-Li(dme)_2$ erhalten [4].

⁴) Bei Aufnahme der Verbindungen **3** und **5** in Übersichtsartikel wurden die Substituenten [7a] bzw. die Ringglieder [7b] vertauscht.

sich sehr ähnliche Verbindungen mit demselben Heterocyclus in allerdings nur geringer Ausbeute auch bei der Umsetzung von Chlor-[bis(trimethylsilyl)methyliden]- oder Chlor-(phenyl-trimethylsilylmethyliden)phosphan mit 5-Phenyl-1,3,4-oxathiazol-2-on bilden [8, 9]; s. auch [10]. Ein Derivat mit zwei Trimethylsiloxy-Gruppen in 3,5-Stellung des 1,2 λ^3 ,4 λ^3 -Thiadiphosphol-Ringes wird in einer zusammenfassenden Publikation [7c] erwähnt.



Mit der überraschenden Synthese des Lithium-2 λ^3 -phosphaethinylsulfanids (**1**) steht eine wichtige Schlüsselverbindung für weiterführende Untersuchungen erstmals zur Verfügung. Aufgrund dieser Bedeutung halten wir es für angebracht, einen Bezug zu ähnlichen, sowohl acyclischen als auch cyclischen $P-C-S$ -Mehrfachbindungssystemen herzustellen und geben einen kurzen Überblick über die zugehörigen Substanzklassen einschließlich ihrer Darstellungsmethoden.

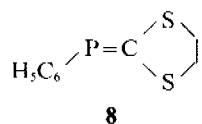
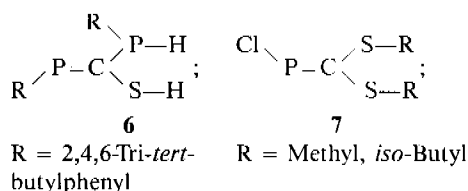
Kurzer Überblick über $P-C-S$ -Mehrfachbindungssysteme

Obwohl die von Triorganylphosphanen mit Kohlenstoffdisulfid gebildeten Addukte seit mehr als 100 Jahren bekannt sind [11] und ihnen nach einer bereits 1961 publizierten Röntgenstrukturanalyse am Derivat des Triethylphosphans die Konstitution eines Dithiocarboxylatophosphonium-Betains zukommt [12], wurden Thiocarbonyl-Verbindungen, Mercaptale und ähnliche Edukte erst seit Beginn der 80er Jahre eingehender zur Synthese von Phosphanen mit niederkoordiniertem Phosphor genutzt:

Nach Untersuchungen unseres Arbeitskreises setzen sich Organyl-bis(trimethylsilyl)phosphane mit Kohlenstoffdisulfid in mehreren Stufen zu λ^3 -Phosphaalkenen um [13, 14]. Die von der Reaktion des 2,4,6-Trimethylphenyl-Derivates aufgenommenen ³¹P-NMR-Spektren lassen sich so interpretieren, daß das zunächst gebildete, intensiv rote, zwitterionische Addukt thermisch nicht beständig ist und unter sukzessiver 1,3-Verschiebung beider Trimethylsilyl-Gruppen vom Phosphor zu den Schwefelatomen über die Zwischenstufe des entsprechenden Aryl-trimethylsilyl-(trimethylsilylsulfanylthiocarbonyl)phosphans in das schließlich isolierte 2,4,6-Trimethylphenyl-[bis(trimethylsilylsulfanyl)methyliden]phosphan **4** übergeht [14].

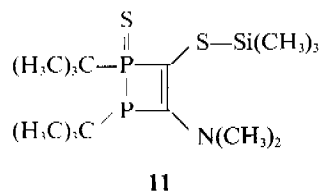
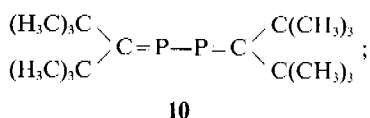
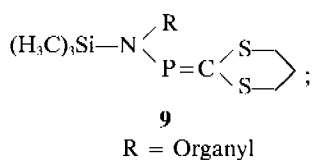
Appel und Mitarb. [15] übertrugen die Reaktion erfolgreich auf 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl-bis(trimethylsilyl)phosphan. Die vorsichtige, partielle Methanolyse des dabei gebildeten Alkyldenphosphans führt über mehrere, teilweise nicht sicher nachzuweisende Zwischenstufen zu dem an beiden Phosphoratomen

arylierten 2-Phosphanylidene-4-thioxo-1,3 λ^3 -thiaphosphetan (5). Der viergliedrige Heterocyclus entspricht hinsichtlich seiner Konstitution einem dimeren λ^3 -Phosphathioketen und läßt sich auch auf direktem Weg aus der Bis(trimethylsilyl)-Verbindung und Thiophosgen erhalten. Eine Bestrahlung in Gegenwart von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylphosphan ergibt das am Kohlenstoffatom der P=C-Gruppe S-H-substituierte λ^3 -Phosphaalken 6. Auch die λ^3 -Phosphaalkene Trimethylsilyl-[bis(trimethylsilylsulfanyl)methyliden]phosphan sowie *P,P*-Bis(trimethylsilyl)-*P'*-[bis(trimethylsilylsulfanyl)methyliden]- und Bis[bis(trimethylsilylsulfanyl)methyliden]diphosphan wurden im Arbeitskreis von Appel aus Tris(trimethylsilyl)phosphan bzw. Tetrakis(trimethylsilyl)diphosphan und Kohlenstoffdisulfid dargestellt [16] und sind in einer zusammenfassenden Publikation [7c] aufgeführt.



[Bis(organylsulfanyl)methyliden]phosphane sind nach Angaben von Kukhar' u. a. [17] über eine baseninduzierte Chlorwasserstoff-Eliminierung aus Formaldehyd-Mercaptalen mit einem (Chlor-organylphosphanyl)- oder einem Dichlorphosphanyl-Substituenten am zentralen Kohlenstoffatom zugänglich. In dieser Reihe von λ^3 -Phosphaalkenen mit zwei Methyl- oder zwei *iso*-Butyl-Resten an den Schwefelatomen sind die am Phosphor chlor-substituierten Derivate 7 besonders hervorzuheben. Substitution des Halogens führt unter anderem zu Verbindungen mit einer Di-*tert*-butylphosphanyl- oder einer Di-*tert*-butylarsanyl-Gruppe am Phosphoratom der P=C-Einheit [18]. Wird jedoch in den (Disulfanylmethyliden)phosphanen das Phosphoratom durch einen Methyl-Substituenten oder ein Chloratom sterisch nur ungenügend abgeschirmt, so tritt Dimerisierung zu 1 λ^3 ,3 λ^3 -Diphosphetanen ein [19, 20].

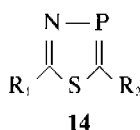
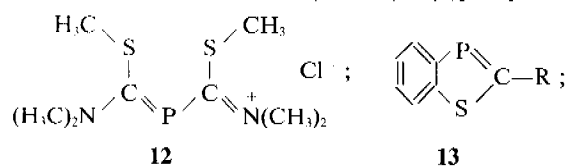
Nach Issleib, Leissring und Schmidt [21] reagierten auch cyclische 2-Ethylsulfanyl-1,3-dithiolan-2-ylidene-tetrafluoroborate mit Natrium-monoarylphosphaniden unter Salzbildung und Eliminierung von Ethylsulfan zu 2-(Arylphosphanylidene)-1,3-dithiolanen 8. Sehr ähnliche Verbindungen erhielten Markovskii u. a. [22] auf jedoch völlig anderem Weg, als sie Organylimino-bis(trimethylsilyl)aminophosphane mit Lithium-2-trimethylsilyl-1,3-dithian-2-ide umsetzten. Unter Lithium-bis(trimethylsilyl)amid-Bildung und Verschiebung der Trimethylsilylgruppe vom Kohlenstoff des Heterocyclus zum Stickstoffatom der Iminogruppe entstehen die λ^3 -Phosphaalkene 9.



Untersuchungen unseres Arbeitskreises zur Reaktivität von Thioketonen ergaben, daß sich Di-*tert*-butylthioketon mit Lithium-organyl-trimethylsilylphosphaniden in nahezu quantitativer Ausbeute zu Di-*tert*-butylmethyliden-organylphosphanen umsetzen. Mit Bis(tetrahydrofuran)lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid wird hingegen ein Gemisch aus Tris(trimethylsilyl)- und Di-*tert*-butylmethyliden-trimethylsilylphosphan sowie 1,1,4,4-Tetra-*tert*-butyl-2 λ^3 ,3 λ^3 -diphosphabutadien (10) gebildet [23].

Organyl-bis(trimethylsilyl)phosphane reagieren mit Phenylisothiocyanat unter Addition einer P—Si(CH₃)₃- an die C=N-Gruppe zu Organyl-trimethylsilyl-(*N*-trimethylsilyl-*N*-phenylthiocarbonyl)phosphanen [24, 25]. Im Gegensatz zu dem bei Zimmertemperatur thermisch beständigen Methyl- und Phenyl-Derivat lagern die *tert*-Butyl- und 2,4,6-Trimethylphenyl-Verbindung unter 1,3-Verschiebung der Trimethylsilyl-Gruppe vom Phosphor- zum Schwefelatom um. Die dabei intermediär auftretenden, über das ³¹P-NMR-Signal nachgewiesenen λ^3 -Phosphaalkene gehen unter Eliminierung von Bis(trimethylsilyl)sulfan rasch in die hier ebenfalls nicht isolierbaren *N*-Phenylimino-methylidenphosphane über; deren Dimerisierung führt schließlich zu den NMR-spektroskopisch [24, 26] und röntgenstrukturanalytisch [26] eingehend charakterisierten 2,4-Bis(phenylimino)-1 λ^3 ,3 λ^3 -diphosphetanen. Die ähnlichen (*N,N*-Dimethylthiocarbonyl)-organyl-trimethylsilylphosphane entstehen leicht mit nahezu quantitativer Ausbeute aus den entsprechenden Phosphaniden und *N,N*-Dimethylthiocarbonylchlorid [27]. Während die vermutlich über ein Alkylidenphosphan unter anschließender Bildung von Dimethyl-trimethylsilylamin verlaufende Zersetzung des *tert*-Butyl-Derivates durch Isolierung des 1-Thioxo-1 λ^3 ,2 λ^3 -diphosphet-3-ens (11) geklärt werden konnte [28], ist die entsprechende Reaktion des ähnlichen (*N,N*-Dimethylthiocarbonyl)-bis(trimethylsilyl)phosphans bisher nicht eingehend untersucht worden.

Berücksichtigt man der Vollständigkeit halber weitere Phosphane mit nur einem an das P—C-Mehrfachbindungssystem gebundenen Schwefelatom, so sind hier zunächst die von Dimroth und Hoffmann [29, 30]; s. auch [31] synthetisierten λ^3 -Phospha-methincyanine mit endständigen Benzthiazol-Gruppen als erste Vertreter des zweifach koordinierten Phosphors zu nennen. Acyclische Verbindungen sehr ähnlicher Konstitution (12) erhielten Schmidpeter und Willhalm [32] durch Reaktion des (1-Chlor-1-methylsulfanylmethyliden)-dimethylammonium-chlorids mit Tris(trimethylsilyl)phosphan.

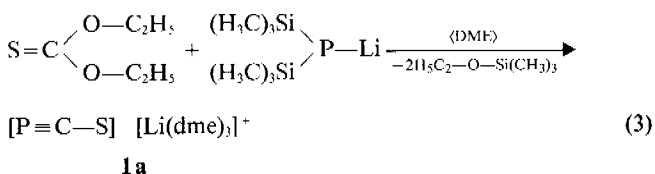


Mehrere Arbeitskreise haben sich intensiv um die Synthese fünfgliedriger Heterocyclusen mit Schwefel- und Phosphoratom in 1,3-Stellung bemüht. So wurden in den zurückliegenden Jahren aryl-substituierte 1,3-Dithiolium-4-olate von Märkl bzw. Regitz und Mitarb. mit Tris(trimethylsilyl)- [33], Chlor-(phenyl-trimethylsilylmethyliden)- [34] und 2,2-Dimethylpropylidinphosphan [35]; s. auch [36] zu den entsprechenden 1,3 λ^3 -Thiaphospholen umgesetzt. Kürzlich wurde über eine elegante Darstellung aus 2-Chlor-3-phenyl-3-trimethylsilyl-2 λ^3 -thiaphosphiran und Ethindicarbonsäure-dimethylester in Gegenwart von Kaliumfluorid/[18]Krone-6 berichtet [10].

Bereits 1980 beschrieben Issleib und Vollmer [37]; s. auch [38] die Synthese von Benz-1,3 λ^3 -thiaphospholen (13) aus 2-Phosphanyl-thiophenol und Carbonsäureamid-acetalen oder Benzaldehyd. Bemerkenswerterweise geht das mit dem Aldchyd zunächst gebildete, partiell hydrierte Intermediat unter Wasserstoff-Eliminierung in den Heterocyclen 13 (R=C₆H₅) über. Nach Schmidpeter u. a. [39] führt die Reaktion der von Thio-carbonsäureamiden und Alkylbromiden gebildeten S-Alkylthioacylimmonium-Salze mit Phosphor(III)-chlorid und Triethylamin in unterschiedlichen Ausbeuten zu 1,3,4 λ^3 -Thiazaphospholen (14). In einer nachfolgenden Publikation [40] wird über eine ähnliche Darstellung aus Thiobenzamid und Dichlor-(chlormethyl)phosphan berichtet. NMR-Daten einiger am Stickstoff methylierter Verbindungen finden sich in einem Übersichtsartikel [41]. Die isomeren 1,2,4 λ^3 -Thiazaphosphole sind nach Regitz, Märkl u. a. aus 5-Aryl-1,3,4-oxathiazol-2-onen und 2,2-Dimethylpropylidin- [42, 35]; s. auch [36] bzw. Chlor-bis(trimethylsilyl)methyliden- oder Chlor-(phenyl-trimethylsilylmethyliden)phosphan [8, 9] zugänglich. Auf die ungewöhnliche Bildung von 1-Thia-2 λ^3 ,4 λ^3 -diphospholen [6, 8–10] wurde bereits in der Einleitung hingewiesen.

Synthese und Charakterisierung

Synthese aus O,O'-Diethylthiocarbonat. Versetzt man eine auf –50 °C gekühlte Lösung von Bis(tetrahydrofuran)-lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid in 1,2-Dimethoxyethan langsam unter Rühren mit der äquimolaren Menge O,O'-Diethylthiocarbonat im gleichen Solvens, so nimmt der anfänglich schwach gelbe Ansatz allmählich eine hellrote, sich im weiteren Verlauf der Reaktion und nach Erwärmen auf Zimmertemperatur stetig nach tief dunkelrot bis nahezu schwarz vertiefende Farbe an. Im ¹H-NMR-Spektrum treten mit einem Triplett und einem Quartett bei δ -Werten von 1,04 und 3,46 ppm sowie einem Singulett bei 0,00 ppm die charakteristischen Resonanzen des Ethoxy-trimethylsilans auf. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt bei –121,3 ppm ein intensives Singulett, der Tiefenbereich des ¹³C{¹H}-NMR-Spektrums bei 190,8 ppm ein Dublett mit einer ¹J_{CP}-Kopplungskonstanten von 18,2 Hz. Bereits diese Beobachtungen stehen mit der Bildung des lange gesuchten 2 λ^3 -Phosphaethinylsulfanid-Anions [P≡C–S][–] in Einklang (Gl. (3)).



1a

Hinsichtlich des zugrunde liegenden Mechanismus sei auf die kürzlich mit der Synthese des Bis(1,2-dimethoxyethan-O,O')-lithoxy-methylidinphosphans (2a) veröffentlichten Ausführungen [1] verwiesen. Allerdings kommt es bei der Umsetzung mit O,O'-Diethylthiocarbonat aufgrund der besseren Löslichkeit des wohl intermediär nur in geringen Mengen auftretenden Lithiumethanolats nicht zur Abscheidung eines Niederschlags. Dennoch überrascht uns der eindeutige Reaktionsverlauf, zumal bei den bereits erwähnten Untersuchungen von Appel und Moors [6] Bis(tetrahydrofuran)lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid eine hohe Reaktivität gegenüber der Thiocarbonyl-Verbindung Kohlenstoffdisulfid aufweist. In geringem Ausmaß wird aber auch die C–S-Gruppe in die Reaktion mit einbezogen. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt bei –384,2 ppm mit einer auf das Signal des 2 λ^3 -Phosphaethinylsulfanids 1 bezogenen, um den Faktor 10 geringeren Intensität das Singulett von Verbindung 2. Dem nach offensichtlicher Wanderung eines Ethyl-Substituenten vom Sauerstoff- zum Schwefelatom des Eduktes mit etwa fünf Prozent zu bildenden Ethylsulfanyl-trimethylsilan kann unter Vorbehalt ein ¹H-NMR-Signal geringer Intensität im Trimethylsilyl-Bereich bei 0,23 ppm zugeordnet werden; die Resonanzen der Ethyl-Gruppe sind von z geringer Intensität und teilweise vom Lösungsmittel verdeckt.

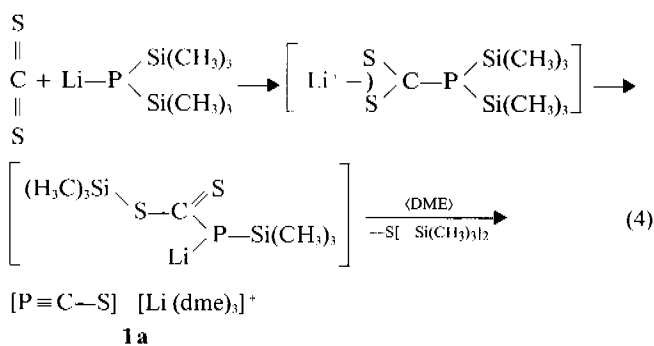
Nach Erwärmen des Ansatzes auf Zimmertemperatur entfernt man gebildetes Ethoxy-trimethylsilan sowie das Lösungsmittel weitgehend, aber nicht vollständig im Vakuum und kühlt den stark eingeeengten Ansatz auf –25 °C ab. Im Laufe einiger Tage kristallisieren blaßgelbe, bereits bei +16 °C schmelzende Plättchen aus; sie werden zur weiteren Charakterisierung der Verbindung herangezogen:

Lösungen der Kristalle in d₆-Tetrahydrofuran weisen die bereits zuvor am Ansatz ermittelten NMR-Daten auf. Diese Parameter gleichen nach einer bereits früher veröffentlichten Zusammenstellung [1] über die chemischen Verschiebungen der ³¹P- und ¹³C-Resonanzen sowie der ¹J_{CP}-Kopplungskonstanten von heteroatom-substituierten λ^3 -Phosphaalkinen vor allem den an Di-*iso*-propylamino- { δ (³¹P) –99,6; δ (¹³C) 152,2 ppm; ¹J_{CP} 14,7 Hz} [43], 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino- {–103,7; 153,9 ppm; 18,9 Hz} [44], *iso*-Propyl(trimethylsilyl)amino- {–140; 153,9 ppm; 18,3 Hz} [45, 46] und Chlormethylidinphosphan {–116; 126,4 ppm; 17 Hz} [47] ermittelten Werten. Erhebliche Unterschiede finden sich jedoch beim Vergleich mit dem auf ähnlichem Wege synthetisierten Bis(1,2-dimethoxyethan-O,O')lithoxy- (2a) und dem hieraus leicht zugänglichen Hydroxymethylidinphosphan P≡C–O–H { δ (³¹P) –384,2 bzw. –392,8; δ (¹³C) 166,6 bzw. 171,1 ppm; ¹J_{CP} 41,5 bzw. 60,3 Hz} [1, 48]. Die außergewöhnlich starken Hochfeldverschiebungen der ³¹P-Resonanzen und die großen ¹J_{CP}-Kopplungskonstanten dieser beiden sauerstoff-substituierten λ^3 -Phosphaalkine stellen unseres Erachtens bislang nicht verstandene Ausnahmen dar.

Zur Aufnahme des IR-Spektrums wird ein etwas größerer Kristall bei tiefen Temperaturen auf eine CsBr-Scheibe aufgebracht und durch Temperaturerhöhung geschmolzen. Neben mehreren Banden, die aufgrund zu-

sätzlicher Aufspaltungen von freiem und koordiniertem 1,2-Dimethoxyethan herrühren, beobachtet man zwei etwas breitere Absorptionen hoher und mittlerer Intensität bei 1762 und 747 cm^{-1} . Aufgrund ihrer Lage können sie eindeutig der P=C- und der C—S-Valenzschwingung zugeordnet werden.

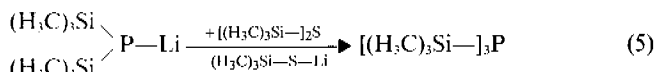
Synthese aus Kohlenstoffdisulfid. Die mit dem Edukt *O,O'*-Diethylthiocarbonat als Nebenreaktion zu beobachtende Bildung von Lithoxy-methylidindiphosphan (**2**) legt die Vermutung nahe, daß auch die Thiocarbonyl-Gruppe selbst zur Synthese von λ^3 -Phosphaalkinen genutzt werden kann. Demzufolge haben wir in Kenntnis der Publikation von Appel und Moors [6] Kohlenstoffdisulfid als Abkömmling der Dithiokohlensäure erneut mit Bis(tetrahydrofuran)lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid bei -50°C — nun allerdings im Lösungsmittel 1,2-Dimethoxyethan — umgesetzt (Gl. (4)) und anschließend den sich wiederum von zunächst hellrot nach tief dunkelrot verfärbenden Ansatz auf Zimmertemperatur erwärmt. Die NMR-Spektren zeigen im wesentlichen die für Tris(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-2 λ^3 -phosphaethinylsulfanid (**1a**) zu erwartenden Signale.



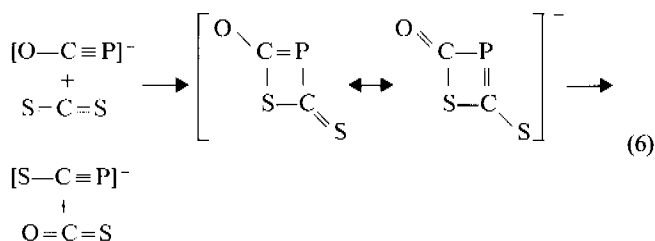
Zu etwa 5% läßt sich aber auch Tris(trimethylsilyl)phosphan ^1H - $\{\delta, 0,17 \text{ ppm}; ^3\text{J}_{\text{HP}}, 4,4 \text{ Hz}\}$ und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch $\{\delta, -251,8 \text{ ppm}\}$ nachweisen. Die Verbindung scheidet sich beim weitestgehenden Einengen des Ansatzes in farblosen Tropfen auf der Oberfläche des hier nur als tiefrotes Öl isolierbaren Tris(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-2 λ^3 -phosphaethinylsulfanids (**1a**) ab und kann mit einer Pipette leicht entfernt werden.

Die in Gl. (4) als Intermediate aufgeführten Verbindungen Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphan-dithioformiat und das über die 1,3-Verschiebung einer Trimethylsilyl-Gruppe vom Phosphor- zu einem der beiden Schwefelatome hierzu isomere Lithium-trimethylsilyl-(trimethylsilylsulfanyl-thiocarbonyl)phosphanid entzogen sich bislang einem spektroskopischen Nachweis; ihre Formulierung dient demzufolge nur dem besseren Verständnis des Reaktionsablaufs. Hinsichtlich des Auftretens von Tris(trimethylsilyl)phosphan vermuten wir, daß diese Verbindung nach Gl. (5) aus Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid und dem im Ansatz ebenfalls vorhandenen Bis(trimethylsilyl)sulfan über den Austausch von Lithium gegen eine Trimethylsilyl-Gruppe entsteht. Allerdings konnte das in nur geringer Menge gebildete Nebenprodukt Lithium-trimethylsilylsulfanid bisher nicht sicher identifiziert werden. Es verbleibt im Rückstand, so daß die Darstellung des Tris(1,2-dimethoxy-

ethan-*O,O'*)lithium-2 λ^3 -phosphaethinylsulfanids (**1a**) auf diesem Wege nicht zu empfehlen ist.



Synthese aus Lithoxy-methylidindiphosphan (2). Die in der Einleitung bereits erwähnte, zu λ^3 -Phosphininen führende zweifache [2 + 2]-Cycloaddition des Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)lithoxy-methylidindiphosphan (**2a**) mit zwei Äquivalenten Phenylethincarbonsäure-ethylester [2] veranlaßte uns, dieses λ^3 -Phosphaalkin in ähnlicher Weise mit Kohlenstoffdisulfid umzusetzen. Nach neueren Untersuchungen unseres Arbeitskreises ist die Verbindung besonders einfach aus Dimethylcarbonat und Bis(tetrahydrofuran)lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid [1] zugänglich, wenn das früher verwendete Lösungsmittel 1,2-Dimethoxyethan (Gl. (1)) gegen Bis(2-methoxyethyl)ether (Diglyme) ausgetauscht wird. Wir haben dann die anschließende Reaktion mit Kohlenstoffdisulfid ohne vorherige Abtrennung des Lithoxy-methylidindiphosphan (**2**) in derselben Lösung bei -50°C durchgeführt. Nach Aussage der NMR-Spektren erhält man ausschließlich durch Solvensmoleküle komplexiertes Lithium-2 λ^3 -phosphaethinylsulfanid (**1**) (Gl. (6)); über die Bildung von Nebenprodukten können wir zur Zeit noch keine Aussagen machen.



Bei der Formulierung eines plausiblen Reaktionsmechanismus gehen wir von einer [2 + 2]-Cycloaddition zwischen P=C- und S=C-Gruppe aus, konnten aber wiederum das zu postulierende, in Klammern gesetzte mesomere Anion nicht nachweisen. Aus der Grenzstruktur eines 4-Sulfido-1,3 λ^3 -thiaphosphet-2-ons heraus erfolgt dann Zerfall in Kohlenstoffoxidsulfid und Lithium-2 λ^3 -phosphaethinylsulfanid (**1**).

Wie sich über eine Umsetzung im Molverhältnis 2 zu 1 nachweisen läßt, wird stets nur *ein* Schwefelatom des Kohlenstoffdisulfids durch Sauerstoff ersetzt. Überschüssiges λ^3 -Phosphaalkin **2** bleibt ungenutzt zurück. Gebildetes Kohlenstoffoxidsulfid läßt sich abtrennen und IR-spektroskopisch identifizieren, Kohlendioxid kann man nicht nachweisen. Mit diesem präparativen Befund liegt nahe, das bei der Darstellung von Verbindung **1a** aus *O,O'*-Diethylthiocarbonat als Nebenprodukt anfallende Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)lithoxy-methylidindiphosphan (**2a**) mit Kohlenstoffdisulfid in entsprechender Weise umzuwandeln.

Das nach Abdestillieren aller flüchtigen Bestandteile bei Zimmertemperatur im Vakuum verbleibende Öl wurde zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung des λ^3 -Phosphaalkins $[\text{P}=\text{C}-\text{S}]^- [\text{Li}(\text{diglyme})_x]^+$ her-

angezogen. Trotz eines anderen Komplexliganden wurden an Lösungen des Öls in d_8 -Tetrahydrofuran die bereits bekannten NMR-Parameter ermittelt. Bemerkenswerterweise ließen sich Kristalle bisher nur bei der mit O, O' -Diethylthiocarbonat durchgeführten Reaktion erhalten. Offensichtlich verhindert bei der Umsetzung mit Kohlenstoffdisulfid gleichzeitig gebildetes Lithium-trimethylsilylsulfanid und bei der Umsetzung mit Lithoxy-methylidiphosphan (**2**) der als Komplexligand ausschließlich verfügbare Bis(2-methoxyethyl)ether die Abscheidung von Kristallen. Untersuchungen zur Reaktivität des $[P \equiv C-S]^-$ -Anions stehen noch aus. Erst sie werden zeigen, ob Verbindung **1** als Phosphathiocyanat den Pseudohalogeniden [49] zuzuordnen ist oder ob sie in ihren chemischen Eigenschaften mehr den Lithium-ethinylsulfaniden, den lithinierten Thioketenen [50], gleicht.

Kristallstruktur

Kristalldaten, Meßtechnik und Strukturbestimmung

Tris(1,2-dimethoxyethan- O, O')lithium- $2\lambda^3$ -phosphäthynylsulfanid (**1a**) scheidet sich beim Aufarbeiten des aus O, O' -Diethylthiocarbonat und Bis(tetrahydrofuran)lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid erhaltenen Ansatzes in blaßgelben Plättchen mit einer für die geplante Röntgenstrukturanalyse noch

ausreichenden Qualität ab. Da die isolierten und von anhaftendem 1,2-Dimethoxyethan befreiten Kristalle bereits bei $+16^\circ\text{C}$ schmelzen und sich schon bei wesentlich tieferer Temperatur in geringen Mengen von noch vorhandenem Solvens wieder auflösen, wurde ein geeigneter Einkristall nach der von *Veith* und *Frank* publizierten Methode [51] in einem auf -60°C gekühlten Stickstoffstrom abgefüllt, die Glaskapillare abgeschmolzen und mit einer kühlbaren Pinzette [59] auf das Diffraktometer umgesetzt.

Die Reflexprofile wiesen insbesondere bei ω -Abtastung mehrere dicht beieinanderliegende Maxima auf, so daß ihre genauen Lagen nur mit erheblicher Fehlerbreite bestimmt werden konnten; demzufolge sind bereits die Gitterkonstanten mit großen Standardabweichungen behaftet. Die mit den Positionen von schließlich 26 sorgfältig ausgewählten und zentrierten Reflexen im Bereich von $15^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$ bei $-100 \pm 3^\circ\text{C}$ am Vierkreisdiffraktometer bestimmten und verfeinerten Parameter sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Aus dem Datensatz, den zugehörigen systematischen Auslöschungen ($h0l: l = 2n + 1; 0k0: k = 2n + 1$) und statistischen Tests zur Verteilung der E-Werte ergibt sich eindeutig die zentrosymmetrische Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14 [52a]).

Angaben zur Messung der Reflexintensitäten sowie zur Strukturermittlung finden sich in Tab. 2. Durch Einführung anisotroper Auslenkungsparameter sank der Gütefaktor R von 0,143 auf 0,116. In diesem Stadium der Verfeinerung ließen sich die Koordinaten der meisten Wasserstoffatome aus den 1,2-Dimethoxyethan-Molekülen einer Differenz-Fouriersynthese entnehmen und mit den zugehörigen isotropen Auslen-

Tabelle 1 Kristalldaten des Tris(1,2-dimethoxyethan- O, O')lithium- $2\lambda^3$ -phosphäthynylsulfanids (**1a**).

$C_{13}H_{30}LiO_6PS$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14 [52a]); $Z = 4$ Formeleinheiten; Meßtemperatur $-100 \pm 3^\circ\text{C}$; Raumerfüllung nach *Kitaigorodskii* [52b] 71%^a); Schmp. $+16^\circ\text{C}$ (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon).

$a = 1192,6(16) \text{ pm}$	$b = 1239,1(19) \text{ pm}$	$c = 1414,8(26) \text{ pm}$	$\beta = 105,91(13)^\circ$	$V = 2005(6) \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$
$FM^b) = 352,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$F(000) = 760$	$d_{\text{ber}} = 1,167 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$		

^a) Den Berechnungen liegen die in Tab. 4a angegebenen Bindungslängen, ein C—H-Abstand von 108 pm und folgende Werte für die van-der-Waals-Radien zugrunde: P 185, S 180, C 180, Li 180, O 136, H 117 pm [52c]. ^b) Formelmass (FM).

Tabelle 2 Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung.

Automatisch gesteuertes Vierkreisdiffraktometer $P2_1$ der Firma SYNTEX, Cupertino (USA); $MoK\alpha$ -Strahlung mit Graphitmonochromator; 2θ - θ -Abtastung mit einer Breite von $1,60^\circ$ und einer variablen Geschwindigkeit von 2,0 bis $29,0^\circ \cdot \text{min}^{-1}$; Kontrolle von Intensität und Orientierung durch je zwei Messungen in einem Intervall von je 98 Reflexen; Aufbereitung der Daten und Ermittlung der Struktur unter Anwendung statistischer Methoden mit dem Programmsystem SHELXTL Plus [52d]; keine Absorptionskorrektur; Atomformfaktoren für die neutralen Atome Li, C, O, P, S nach *Cromer* und *Mann* [52e], für H nach *Stewart, Davidson* und *Simpson* [52f]; jeweils mehrere Verfeinerungszyklen mit vollständiger Matrix und anschließenden Differenz-Fouriersynthesen; Minimalisierung der Funktion $\sum w \cdot (F_o - |F_c|)^2$; Wichtung nach dem statistischen Fehler der Messung.

Kristallgestalt und ungefähre Abmessungen (mm)	plättchenförmig; $0,5 \times 0,5 \times 0,2$
Meßbereich und -temperatur	$3^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$; $-100 \pm 3^\circ\text{C}$
gemessener Bereich des reziproken Raumes	$0 \leq h \leq 13$; $0 \leq k \leq 14$; $-16 \leq l \leq 15$
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	3095
Anzahl der Meßwerte mit $ F_o > 6\sigma(F_o)$ ^b)	1408
Zahl der verfeinerten Parameter	199
linearer Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{ber}}(\text{m}^{-1})$ [52g]	$2,51 \cdot 10^2$
Gütefaktoren ^c)	$R = 0,086$; $R_w = 0,073$; $wR = 0,064$
minimale und maximale Restelektronendichte ($\text{e} \cdot \text{m}^{-3}$)	$-0,44 \cdot 10^{30}$; $0,34 \cdot 10^{30}$

^a) Registrierung der Untergrundintensität zu Beginn und am Ende der Messung mit einer dem Viertel der Meßzeit entsprechenden Dauer. ^b) Die unbeobachteten Reflexe wurden bei den Verfeinerungen nicht berücksichtigt. ^c) $R = \sum |F_o - |F_c|| / \sum F_o$; $R_w = \sum \sqrt{w} \cdot |F_o - |F_c|| / \sum \sqrt{w} \cdot F_o$; $wR = \{\sum w \cdot (F_o - |F_c|)^2 / \sum w \cdot F_o^2\}^{1/2}$.

kungsparametern zu sinnvollen Werten verfeinern. Aufgrund einer zu geringen Überbestimmung wurden sie jedoch später unter Vorgabe eines C—H-Abstandes von 96 pm sowie einer tetraedrischen, bei den Methylgruppen gestaffelten Anordnung berechnet; ihren isotropen Auslenkungsparametern ordneten wir den um $20 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2$ erhöhten Wert des zugehörigen Kohlenstoffatoms zu.

Gegen Ende der Berechnungen haben wir die zunächst aufgrund unterschiedlicher Elektronendichten in einer Differenz-Fouriersynthese getroffene Positionierung von Schwefel und Phosphor durch Austausch beider Atome überprüft. Die dabei zu beobachtende signifikante Verschlechterung des Gütefaktors von 0,086 auf 0,089 bestätigt die anfängliche Zuordnung. Allerdings können wir nicht völlig ausschließen, daß zu einem geringen Anteil eine Lagestatistik zwischen den Atomen S und P vor-

liegt. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in Tab. 3 und 4 zusammengefaßt.

Strukturdiskussion

Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse liegt Tris(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)lithium- $2\lambda^3$ -phosphaethinylsulfanid (**1a**) in Form getrennter Ionen vor. Abb. 1 zeigt Anion und Kation in stereoskopischer Darstellung:

Die Atome des $2\lambda^3$ -Phosphaethinylsulfanids und Lithium sind nur durch ihr Elementsymbol gekennzeichnet, die Sauerstoff- und Kohlenstoffatome der 1,2-Dimethoxyethan-Liganden fortlaufend zweistellig numeriert, wobei die erste Ziffer ($n = 1$ bis

Tabelle 3 Lage- und Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit.

Die Numerierung der Atome ist im Text erläutert oder Abb. 1 zu entnehmen. Die anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} (10^{-23} m^2) der schwereren Atome beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\pi^2(U_{11} \cdot h^2 \cdot a^{*2} + \dots + 2 \cdot U_{23} \cdot k \cdot l \cdot b^* \cdot c^*)]$; der zugehörige isotrope U_{eq} -Wert berechnet sich hieraus als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	X/a · 10 ⁴	Y/b · 10 ⁴	Z/c · 10 ⁴	U_{eq}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
P	2631(3)	1118(3)	985(3)	68(1)	61(2)	61(2)	89(3)	3(2)	34(2)	5(2)
C	3032(7)	2061(8)	429(6)	41(4)	37(5)	56(6)	29(6)	16(5)	8(4)	-13(5)
S	3470(2)	3028(2)	-155(2)	68(1)	59(2)	60(2)	93(3)	-1(2)	33(2)	0(2)
Li	7851(13)	1356(13)	2690(11)	46(7)	49(10)	52(11)	39(11)	-4(8)	16(8)	-5(9)
C11	5993(9)	818(9)	3922(9)	85(6)	97(10)	75(9)	109(11)	-8(8)	71(9)	-11(8)
O12	6479(6)	1648(6)	3433(6)	64(3)	56(5)	56(5)	89(6)	7(4)	35(4)	-9(4)
C13	5629(9)	2322(10)	2849(9)	69(5)	59(8)	81(9)	71(9)	8(7)	23(6)	-5(8)
C14	6172(9)	3258(9)	2540(9)	76(6)	69(8)	62(9)	104(10)	32(7)	34(8)	2(8)
O15	7134(6)	2908(5)	2195(5)	59(3)	56(5)	40(4)	78(6)	5(4)	15(4)	-1(4)
C16	7683(9)	3779(9)	1796(8)	77(6)	93(9)	57(8)	79(10)	1(7)	20(7)	25(7)
C21	9520(8)	490(8)	1495(7)	55(5)	73(7)	43(6)	62(8)	6(6)	40(6)	4(6)
O22	9380(5)	1350(5)	2137(5)	52(3)	40(4)	47(4)	71(5)	-1(3)	21(4)	7(4)
C23	10395(8)	1497(8)	2937(8)	48(4)	22(5)	58(7)	59(8)	-3(5)	4(5)	15(6)
C24	10139(9)	2322(8)	3592(8)	66(5)	56(8)	43(7)	84(10)	-10(6)	-4(7)	-5(7)
O25	9180(5)	1940(5)	3917(5)	55(3)	49(4)	44(4)	73(6)	-7(4)	17(4)	-17(4)
C26	8921(8)	2647(8)	4614(8)	72(5)	83(9)	63(8)	61(9)	3(7)	4(7)	-22(7)
C31	8791(8)	-745(8)	3866(8)	61(5)	42(6)	67(8)	71(9)	-1(6)	14(6)	23(7)
O32	7930(5)	-243(5)	3113(5)	48(3)	37(4)	41(4)	58(5)	-3(3)	1(3)	4(4)
C33	7393(8)	-964(8)	2364(7)	49(4)	48(6)	44(6)	52(7)	-12(5)	9(5)	1(6)
C34	6434(7)	-374(7)	1631(8)	51(4)	35(6)	44(7)	72(8)	-9(5)	14(6)	-16(6)
O35	6881(5)	617(5)	1413(5)	43(3)	34(4)	37(4)	55(5)	2(3)	7(3)	5(4)
C36	6151(7)	1109(8)	604(8)	57(4)	43(6)	53(7)	70(8)	11(6)	6(5)	-9(7)

Atom	X/a · 10 ³	Y/b · 10 ³	Z/c · 10 ³	U	Atom	X/a · 10 ³	Y/b · 10 ³	Z/c · 10 ³	U
H111	540	112	419	105	H241	995	299	324	86
H112	566	26	346	105	H242	1080	243	415	86
H113	660	52	445	105	H261	962	282	512	92
H131	511	256	322	89	H262	858	329	428	92
H132	519	194	228	89	H263	838	231	491	92
H141	645	374	309	96	H311	862	-150	390	81
H142	562	364	203	96	H312	954	-67	374	81
H161	716	438	163	97	H313	881	-41	448	81
H162	838	400	229	97	H331	710	-159	263	69
H163	789	354	122	97	H332	795	-120	203	69
H211	1023	59	131	75	H341	581	-24	193	71
H212	955	-19	184	75	H342	613	-79	105	71
H213	887	49	91	75	H361	581	57	12	77
H231	1104	170	270	68	H362	555	150	79	77
H232	1058	83	329	68	H363	661	160	33	77

3) über die Zugehörigkeit zum jeweiligen Chelatring entscheidet. Bei den Wasserstoffatomen kommt eine dritte Laufzahl hinzu.

Wenn auch infolge der schlechten Kristallqualität die ermittelten Bindungslängen und -winkel (Tab. 4) mit großen Standardabweichungen behaftet sind, so können diese Werte doch unter entsprechendem Vorbehalt mit Molekülparametern aus einer inzwischen größeren Zahl ähnlicher Verbindungen verglichen werden.

Anion. Mit einem Winkel $P\equiv C-S$ von $178,9^\circ$ ist das Anion erwartungsgemäß linear. Der mit einer großen Standardabweichung von $1,1$ pm zu $162,0$ pm ermittelte C—S-Abstand entspricht dem für zahlreiche Thiocyanate publizierten und in einem Übersichtsartikel von

Allen, Kennard u.a. [53] zusammengestellten, um $163,0 \pm 1,1$ pm variierenden Wert. Er ist gegenüber der für Thioether zu $181,9$ pm angegebenen mittleren C—S-Bindungslänge stark verkürzt und findet sich in einem Bereich, wie er für Dialkyl- und Diaryl-thioketone [53] einschließlich des Thioformaldehyds [54] mit $159,9$ bzw. $161,1$ pm angetroffen wird. Die für Heterokumulene wie Thioketen [55], Kohlenstoffoxidsulfid [56] und Kohlenstoffdisulfid [57] typische Verkürzung auf Werte zwischen $155,4$ und $155,9$ pm wird nicht erreicht. Bemerkenswerterweise entspricht auch der im Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)lithoxy-methylidinphosphan (**2a**) [1] zu $119,8$ pm ermittelte C—O-Abstand dem üblicherweise für die Doppelbindung von Ketonen beobachteten Wert ($121,0$ pm [53]).

Tabelle 4 Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) sowie Torsionswinkel und Angaben zum Biß der Chelatliganden.

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen neben den Koordinatengenauigkeiten (Tab. 3) auch den Fehler einfluß der Gitterkonstanten (Tab. 1). Die Mittel berechnen sich aus den Einzelwerten der jeweiligen Gruppe. Das Vorzeichen des Torsionswinkels A—B—C—D ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A—B durch Drehen im Uhrzeigersinn mit der Bindung C—D zur Deckung gebracht wird [52h].

a) Bindungslängen

Anion:	C—S	162,0(11)	P—C	155,5(11)				
Kation:	Li—On2	Li—On5	On2—Cn1	On5—Cn6	On2—Cn3	On5—Cn4	Cn3—Cn4	
<i>n</i> = 1	220,3(20)	214,3(17)	144,6(15)	145,4(14)	139,6(13)	143,2(15)	145,3(17)	
<i>n</i> = 2	217,2(19)	213,1(15)	143,9(13)	141,4(13)	142,4(10)	142,5(14)	146,8(16)	
<i>n</i> = 3	206,4(17)	207,2(16)	140,6(11)	137,7(11)	140,0(11)	140,6(12)	150,7(12)	
Mittel:	213		142		141		148	

b) Bindungswinkel

Anion:	P—C—S	178,9(7)						
Kation:	On2—Li—On5	Li—On2—Cn1	Li—On5—Cn6	Cn1—On2—Cn3	Cn6—On5—Cn4	Li—On2—Cn3	Li—On5—Cn4	
<i>n</i> = 1	74,1(6)	124,0(8)	127,7(8)	112,8(8)	113,2(8)	109,3(8)	116,5(8)	
<i>n</i> = 2	77,5(6)	118,9(7)	121,5(7)	112,1(7)	111,6(7)	109,2(7)	109,4(7)	
<i>n</i> = 3	78,4(6)	127,6(7)	127,2(7)	112,2(7)	112,2(6)	114,7(7)	110,5(7)	
Mittel:	77	125		112		112		
	On2—Cn3—Cn4	On5—Cn4—Cn3						
<i>n</i> = 1	110,2(8)	109,0(9)	O12—Li—O25	92,2(7)	O15—Li—O22	100,6(7)	O22—Li—O32	97,2(7)
<i>n</i> = 2	108,2(8)	107,3(8)	O12—Li—O32	90,0(7)	O15—Li—O25	95,9(7)	O22—Li—O35	90,5(7)
<i>n</i> = 3	108,3(7)	108,2(7)	O12—Li—O35	100,3(7)	O15—Li—O35	92,0(6)	O25—Li—O32	97,2(6)
Mittel:	109		O12—Li—O22	168,1(8)	O15—Li—O32	159,8(9)	O25—Li—O35	166,7(9)

c) Torsionswinkel und Konformation der Chelatringe

Kation:	Li—On2—Cn3—Cn4	On2—Cn3—Cn4—On5	Cn3—Cn4—On5—Li	Cn4—On5—Li—On2	On5—Li—On2—Cn3	Konform. ^{a)}
<i>n</i> = 1	-49,4	+46,4	-21,1	-3,2	+28,2	<i>env</i>
<i>n</i> = 2	-41,4	+59,4	-47,1	+19,1	+12,6	<i>tw</i>
<i>n</i> = 3	-27,8	+47,2	-44,8	+23,6	+3,6	<i>env</i>

d) Biß der Chelatliganden

Kation:	O12 ··· O15	262,0	O22 ··· O25	269,5	O32 ··· O35	261,4	Mittel: 264
---------	-------------	-------	-------------	-------	-------------	-------	-------------

^{a)} Konformation: *envelope* (*env*); *twist* (*tw*)

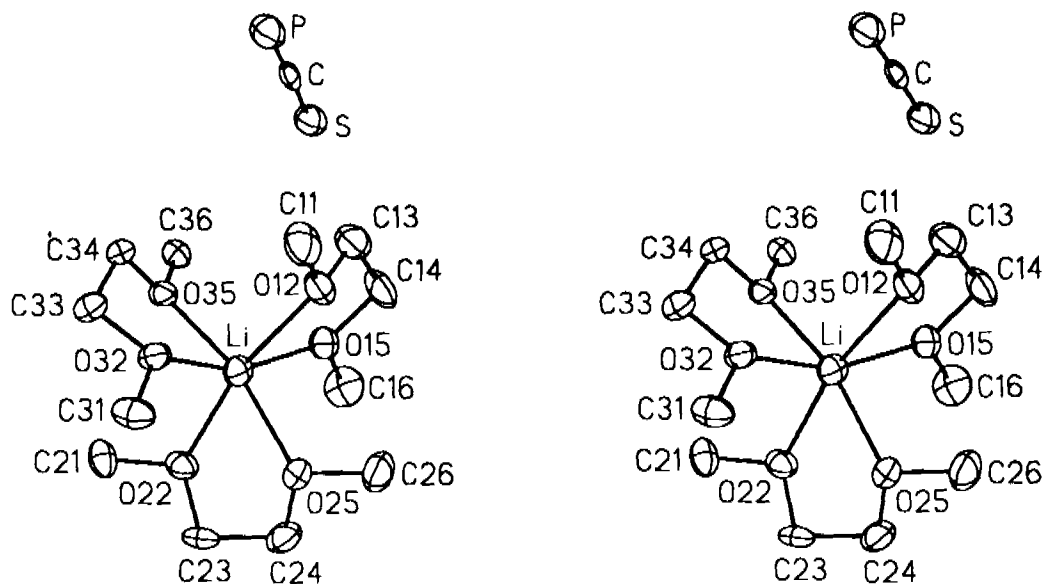
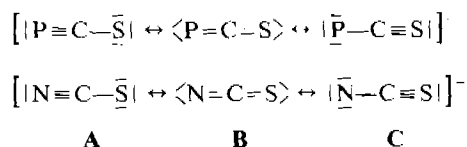


Abb. 1 Kation und Anion des Tris(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)lithium- $2\lambda^1$ -phosphaethinylsulfanids (**1a**) in stereoskopischer Darstellung.

In der mit dem Programm XP des Programmsystems SHELXTL Plus [52d] erstellten Abbildung sind die Schweratome auf 30% skaliert und die Wasserstoffatome der 1,2-Dimethoxyethan-Liganden der besseren Übersicht wegen nicht wiedergegeben. Das Kation weist $\Delta(\delta)$ -Konfiguration auf. Die gegenseitige Anordnung der getrennten Ionen entspricht ihrer Lage in der Elementarzelle.

Die $P\equiv C$ -Bindungslänge beträgt bei einer mit 1,1 pm ebenfalls großen Standardabweichung 155,5 pm. In den mit den Methoden der Röntgenstrukturanalyse, der Elektronenbeugung und der Mikrowellenspektroskopie untersuchten, am Kohlenstoff alkylierten Methylidindiphosphanen sowie in der Stammverbindung $H-C\equiv P$ und dem Fluorderivat $F-C\equiv P$ variiert dieser Abstand zwischen 153,6 und 154,4 pm [Tab. 6 in [1]]. Geringfügig größere Werte trifft man mit 155,0 pm im 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Derivat [58] sowie mit 155,2 bis 156,4 pm in den von uns strukturell untersuchten Verbindungen Di-*iso*-propylamino- [59] und *iso*-Propyl(trimethylsilyl)amino-methylidindiphosphan [60] bzw. in dem von *Chernega* u. a. [61] publizierten λ^3 -Phosphaalkin mit einer 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-Gruppe am Kohlenstoffatom an. Das kürzlich veröffentlichte [1] Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)lithoxy-methylidindiphosphan (**2a**) weist mit 155,5 pm den gleichen Wert wie das hier diskutierte Anion auf.

Die röntgenographischen Ergebnisse einer stark verkürzten C—S-Einfach- und einer erwartungsgemäß nur schwach verlängerten $C\equiv P$ -Dreifachbindung sprechen für erhebliche elektronische Wechselwirkungen zwischen den nichtbindenden Elektronenpaaren am Schwefel und dem $(3p/3d-2p)\pi$ -System. Offensichtlich ist die negative Ladung überwiegend am Schwefel und nicht am Phosphor lokalisiert, so daß vor allem die Grenzformeln **A** und **B** für das Verständnis der Bindungsverhältnisse von Bedeutung sind. Dieser Befund läßt sich mit Hilfe der unterschiedlichen Elektronegativitäten der beteiligten Heteroatome (P 2,19; S 2,58 [62]) verstehen.



Die im Valenzbereich isoelektronischen Systeme $P\equiv C-S$ und $N\equiv C-S$ sind strukturell einander sehr ähnlich. Die Verlängerung des $P\equiv C$ -Abstandes vom Standard 154 auf 155,5 pm in den zuvor diskutierten heteroatom-substituierten Alkylidindiphosphanen einschließlich des $2\lambda^1$ -Phosphaethinylsulfanid-Anions findet ihr Analogon in der Änderung der $C\equiv N$ -Bindungslänge beim Übergang von Nitrilen (Mittel 113,6 [53]) zu kovalenten ($H_3C-S-C\equiv N$ 115,6 [63]; $N\equiv C-S-C\equiv N$ 115,7 pm [64]) und ionischen Thiocyanaten (Mittel 115,5 pm [53]). In Anbetracht der mit 3,04 [62] höheren Elektronegativität des Stickstoffs überrascht jedoch die Beobachtung, daß aufgrund des kurzen $N\equiv C$ -Abstandes in Thiocyanaten der mesomeren Grenzstruktur **A** höheres und der an Heterokumulene erinnernden Grenzstruktur **B** geringeres Gewicht beizumessen ist. Offenbar zeigt sich auch hier die ausgeprägte Tendenz des Stickstoffs zur Ausbildung von Dreifachbindungen mit Elementen der zweiten Periode.

Kation. Lithium erreicht durch Bindung an die Sauerstoffatome aus drei zweizähligen 1,2-Dimethoxyethan-Molekülen die Koordinationszahl sechs. Der Li—O-Abstand variiert verhältnismäßig stark zwischen 206,4 und 220,3 pm; bemerkenswerterweise wurden bei einer in zwischen größeren Zahl bekannter Strukturen mit dem $[Li(dme)_3]^+$ -Kation ähnliche Schwankungsbreiten beobachtet. Der am λ^3 -Phosphaalkin **1a** errechnete Mittelwert von 213 pm ordnet sich dabei sehr gut in den Bereich ein, wie er zwischen 212 und 217 pm auch bei diesen Ver-

bindungen (Tab. 5) angetroffen wird. Der von *Olsher* u. a. [75] für Lithium der Koordinationszahl sechs publizierte Mittelwert von 226,5 pm wird jedoch bei weitem nicht erreicht. In 1,2-Dimethoxyethan-Komplexen mit nur vierfach koordiniertem Lithium sind die Li—O-Bindungslängen kürzer; nach einer von uns vor mehreren Jahren veröffentlichten Zusammenstellung [76] liegt der aus den Daten von acht Verbindungen berechnete Mittelwert bei 205 pm.

Die bei fünfgliedrigen Ringen möglichen Konformationen können nach *Allmann* [77] an der Abfolge ihrer Torsionswinkel erkannt werden. Sie entsprechen mit α , $-\beta$, 0 , β , $-\alpha$ bzw. α , β , γ , β , α zweimal ($n = 1$ und 3 ; Tab. 4c) dem für die *envelope*- und einmal ($n = 2$) dem für die *twist*-Form gültigen Muster. Mit dem Auftreten der *twist*-Form ist eine lokale zweizählige Symmetrie verbunden, und der fünfgliedrige Ring kann entweder als δ - oder als λ -Isomer [78] vorliegen. Sind wie im hier diskutierten Beispiel drei Chelatliganden der gleichen Art um das Zentralion koordiniert, so weist aufgrund seiner lokalen D_3 -Symmetrie auch das Kation insgesamt helicale Chiralität auf. In Abb. 1 ist mit dem $\Delta(\delta)$ -Isomer eines der beiden in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ [52a] vorliegenden Stereoisomere dargestellt. Die Durchsicht der in Tab. 5 gelisteten Daten bringt das überraschende Ergebnis, daß in den bisher untersuchten und hinsichtlich der Konformation ihrer Chelatringe eindeutig analysierbaren $[\text{Li}(\text{dme})_3]^+$ -Kationen mit Ausnahme von Verbindung **22** stets die Δ - mit der δ - bzw. die λ - mit der λ -Form zusammen auftreten.

Packung. Abb. 2 zeigt die Anordnung von Kationen und Anionen in der Elementarzelle. An einigen der dargestellten Paare kann man verhältnismäßig gut erkennen, daß sich der $\text{P}\equiv\text{C}$ -Teil des Anions in die von zwei Chelatringen des Kations gebildete Vertiefung einfügt. Wir sehen in dieser räumlichen Vorgabe den Grund für eine Unterscheidung zwischen den ähnlich großen Atomen Phosphor und Schwefel. Eine genaue Analyse der Packung ergibt das Vorliegen einer stark verzerrten Cesiumchlorid-Struktur (Abb. 3) mit den als kleine Kreise angedeuteten $[\text{Li}(\text{dme})_3]^+$ -Kationen in den Eckpunkten und den unterschiedlich orientierten $\text{P}\equiv\text{C}-\text{S}^-$ -Anionen in den Zentren der stark deformierten Würfel.

Präparativer Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas – mit BTS-Katalysator [79] und Phosphor(V)-oxid nachgereinigtem Argon – durchgeführt. Die als Lösungsmittel verwendeten Ether haben wir mit Natriumdraht vorgetrocknet und mit Ausnahme des Bis(2-methoxyethyl)ethers (Diglyme) über Natrium in Gegenwart von Benzophenon destilliert, den schwerer flüchtigen Bis(2-methoxyethyl)ether und die eingesetzten Kohlenwasserstoffe durch Destillation über Lithiumalanat bei reduziertem bzw. bei Normaldruck gereinigt und wie die anderen Solventien mit Argon gesättigt. Bei den NMR-Spektren (Lösungsmittel (L.M.), Tetramethylsilan (TMS), Singulett (s), Dublett (d), Triplett (t), Quartett (q)) stehen positive δ -Werte für Tieffeldverschiebungen.

Tabelle 5 Gemittelte Strukturparameter von Tris(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-Kationen.

Die Angaben (pm) beruhen teils auf den in der Datenbank CSD [65] gespeicherten oder auf veröffentlichten, teils aber auch auf noch nicht publizierten Strukturdaten.

Verb. ^{a)}	Li—O-Bindungs- länge (Bereich)	Li—O-Bindungs- länge (Mittel)	Konform. der Chelatringc ^{b)}	Konfig. des Kations ^{c)}	mittl. O ··· O-Abst. bei <i>tw</i> -Konform.	mittl. O ··· O-Abst. bei <i>env</i> -Konform.	Lit.
1a	206,4 – 220,3	213,1	<i>env/tw/env</i>	$\Delta(\delta)$	269,5	261,7	
15	209,9 – 230,5	216,9	<i>tw/env/env</i>	$\Delta(\delta)$	278,4	273,5	[66]
16	208,8 – 219,5	213,9	<i>tw/tw/tw</i>	$\Delta(\delta\delta\delta)$	266,2	–	[67]
17	210,5 – 215,7	213,7	<i>tw/env/env</i>	$\Delta(\delta)$	268,8	264,2	[68]
18	206,6 – 223,7	213,3	<i>tw/env/env</i>	$\Delta(\lambda)^d$	267,4	266,1	[69]
19	207,2 – 216,7	212,0	<i>tw/pl</i> ^{e)}	$\Delta(\delta)$	268,3	–	[70]
20	210,0 – 215,4	212,0	<i>env</i> ^{e)} / ^{e)}	–	–	267,7	[71]
	202,2 – 222,5	212,6	<i>tw/env/env</i>	$\Delta(\delta)$	271,0	268,3	
21	208,6 – 228,6	216,1	<i>env/env</i> ^{e)}	–	–	270,8	[72]
22	208,4 – 232,3	215,9	<i>tw/env/env</i>	$\Delta(\delta)$	266,3	271,8	[73]
23	211,0 – 219,1	214	<i>tw/env/env</i>	$\Delta(\delta)$	266,0	270,5	[74]
24	209,5 – 215,1	212,7	<i>tw/env/env</i>	$\Delta(\delta)$	270,3	265,7	[74]

^{a)} zugehörige Anionen: **1a** $2\lambda^3$ -Phosphaethinylsulfanid; **15** Tris(μ_2 -di-*cyclo*-hexylphosphanido)-bis[(di-*cyclo*-hexylphosphanido)-wolfram(II)]at; **16** μ_2 -Chloro- μ_2 -oxo-bis[chloro-(η^5 -pentamethyl-*cyclo*-pentadienyl)-(1-pyrrolyl)zirkon(IV)]at; **17** Di(η^5 -*cyclo*-pentadienyl)-bis(trimethylsilyl)samar(III)at; **18** μ_2 -(Azido-*N,N'*)-bis[tri(η^5 -*cyclo*-pentadienyl)samar(III)]at; **19** μ_2 -Chloro-bis[tri(η^5 -*cyclo*-pentadienyl)samar(III)]at; **20** Hexa- μ_2 -chloro-di- μ_2 -methyl- μ_4 -oxo-tetrakis[(η^5 -*cyclo*-pentadienyl)neodym(III)]at; **21** Bis[bis(pentacarbonylchrom(0))-trimethylsilylphosphanidyl]diphosphen; **22** 3,5-Di-*tert*-butyl- $1\lambda^3,2\lambda^3,4\lambda^3$ -triphospholid; **23** *E/E'*-3-Phenyl-1,3-bis(trimethylsilyl)- $1\lambda^3,2\lambda^3$ -diphosphapropenid; **24** 3,5-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)- $1\lambda^3,2\lambda^3,4\lambda^3$ -triphospholenid;

^{b)} Konformation: *twist* (*tw*); *envelope* (*env*); *planar* (*pl*); ^{c)} Konfiguration des Kations mit Angabe nur eines Stereoisomers (s. Text);

^{d)} azentrische Raumgruppe mit nur einem Stereoisomer; ^{e)} Konformation nicht eindeutig zuzuordnen.

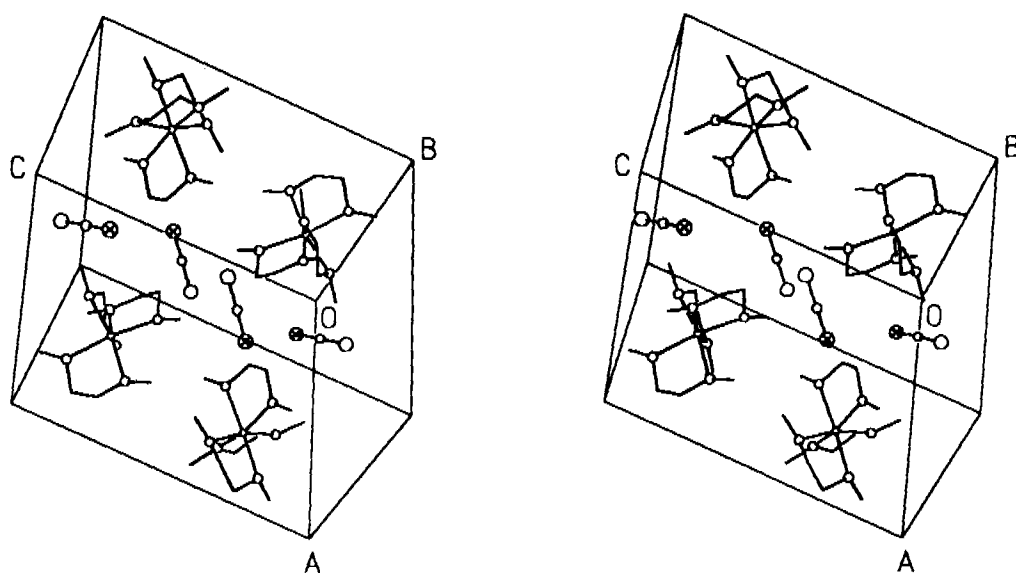


Abb. 2 Anordnung der getrennten Ionen in der Elementarzelle.

In der stereoskopischen Darstellung [52d] sind die Phosphoratome des $2\lambda^3$ -Phosphaethynylsulfanid-Anions durch ein Kreuz gekennzeichnet, der besseren Übersicht wegen die Kohlenstoffatome nur angedeutet und die Wasserstoffatome nicht wiedergegeben.

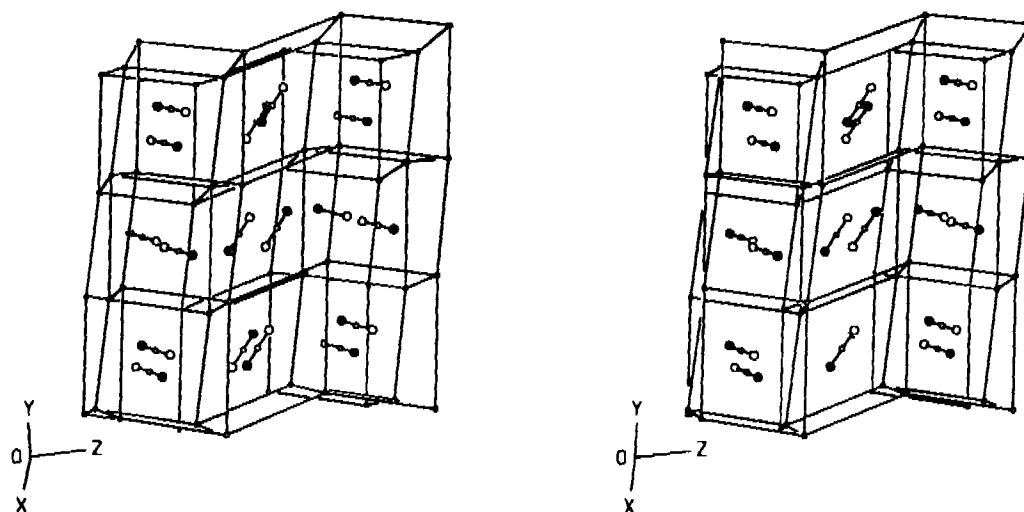


Abb. 3 Anordnung der Kationen und Anionen im Sinne einer stark verzerrten Cesiumchlorid-Struktur mit Blickrichtung $[1\ 1\ 0]$. Die als Punkte wiedergegebenen Tris(1,2-dimethoxyethan- O,O')lithium-Kationen besetzen die Ecken, die $2\lambda^3$ -Phosphaethynylsulfanid-Anionen die Zentren stark verzerrter Würfel. Die Phosphoratome sind als ausgefüllte Kreise dargestellt.

Ausgangsverbindungen

O,O'-Diethylthiocarbonat. In Analogie zu einer Vorschrift von Barany u.a. [80] für die Darstellung von *O,O'*-Diethylthiocarbonat aus *O*-Ethylchlorthioformiat und Natriumethanolat gibt man 7,52 g (76,6 mmol) Natriumethanolat-Ethanol (1/0,654) in kleinen Anteilen und unter Rühren zu einer eisgekühlten Lösung von 4,40 g (2,92 ml; 38,3 mmol) Thiophosgen in 100 ml Diethylether, rührt nach Abklingen der heftigen Reaktion noch 2 h bei $+25^\circ\text{C}$, filtriert den farblosen Niederschlag ab, entfernt das Lösungsmittel und destilliert den gelben, öligen Rückstand im Vakuum. Ausbeute 2,32 g (17,3 mmol); 45%.

Charakterisierung. Hellgelbe, ölige Flüssigkeit; Sdp. $65^\circ\text{C}/27\text{ mbar}$

NMR-Spektren. ^1H (250,133 MHz; int. Stand. TMS; L.M. CDCl_3 ; $+27^\circ\text{C}$): $\delta = 1,70$ (t, CH_3 ; $^3J_{\text{HH}} = 7,1\text{ Hz}$); $\delta = 4,81$ ppm (q, CH_2-O); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (62,896 MHz; int. Stand. TMS; L.M. CDCl_3 ; $+27^\circ\text{C}$): $\delta = 14,1$ (s, CH_3); $\delta = 69,2$ (s, CH_2-O); $\delta = 196,3$ ppm (s, $\text{C}=\text{S}$).

Bis(tetrahydrofuran)lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid [81]. Dieses Edukt wurde in Analogie zur Literaturvorschrift aus Lithium-*n*-butanid und Tris(trimethylsilyl)phosphan in Tetrahydrofuran dargestellt und der genaue Tetrahydrofuran-Gehalt des kristallinen Produktes in Lösung ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelt.

Lithium-2λ³-phosphaethinylsulfanid (1)

Synthese aus *O,O'*-Diethylthiocarbonat. Zu einer auf -40°C gekühlten Lösung von 2,96 g (9,32 mmol) Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid—Tetrahydrofuran (1/1,85) in 25 ml 1,2-Dimethoxyethan tropft man langsam unter Rühren 1,25 g (9,32 mmol) *O,O'*-Diethylthiocarbonat in 10 ml des gleichen Solvens und erwärmt den klaren, zunächst hellroten, später tief dunkelroten, fast schwarzen Ansatz über Nacht auf Zimmertemperatur. Anschließend wird bei $+20^{\circ}\text{C}$ im Vakuum auf ein Restvolumen von etwa 5 ml eingengt; nach einiger Zeit bei -24°C kristallisiert Tris(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-2λ³-phosphaethinylsulfanid (**1a**) in blaßgelben, einkristallinen Plättchen aus. Nach Aussage des ³¹P-NMR-Spektrums enthält das durch möglichst weitgehendes Abdestillieren des Solvens gewonnene, bei Zimmertemperatur rote, ölige Rohprodukt bis zu etwa 10% Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)lithoxy-methylidinphosphan (**2a**); ansonsten ist die Ausbeute quantitativ. Ausbeute an kristallinem Produkt 1,35 g (3,83 mmol); 41%.

Charakterisierung. Schmp. $+16^{\circ}\text{C}$; oxydations- und protolyseempfindliche, blaßgelbe Plättchen; bei Zimmertemperatur dunkelrotes Öl.

Elementaranalyse. C₁₃H₃₀LiO₆PS; C 38,55 (ber. 38,75); H 7,39 (ber. 7,33); S 10,20 (ber. 10,14)%. Das zu analysierende, aus kristallinem Material erhaltene Öl verliert bei der Einwaage koordinierendes 1,2-Dimethoxyethan, so daß sich die angegebenen Werte nur noch auf einen Gehalt von 2,3 Molekülen Komplexligand pro Formeleinheit beziehen.

Die Molmasse konnte nicht bestimmt werden.

NMR-Spektren. ¹H (250,133 MHz; int. Stand. TMS; L.M. d₈-THF); $+27^{\circ}\text{C}$: $\delta = 3,15$ (s, CH₃-O); $\delta = 3,33$ ppm (s, CH₂-O); ¹³C{¹H} (62,896 MHz; int. Stand. TMS; L.M. d₈-THF; $+27^{\circ}\text{C}$): $\delta = 59,9$ (s, CH₃-O); $\delta = 72,0$ (s, CH₂-O); $\delta = 190,8$ ppm (d, P≡C-S; ¹J_{CP} = 18,2 Hz); ³¹P (101,256 MHz; ext. Stand. 85proz. H₃PO₄; L.M. d₈-THF; $+27^{\circ}\text{C}$): $\delta = -121,3$ ppm (s, P≡C-S).

IR-Spektrum [cm⁻¹]; aus kristallinem Material erzeugt, kapillarer Film zwischen CsBr-Platten; sehr stark (vs), stark (s), mittel (m), schwach (w). 2925 vs, 2828 s, 1955 m, 1762 s (νP≡C), 1455 s, 1366 vs, 1277 w, 1245 m, 1192 s, 1122 w, 1082 vs, 1029 s, 983 w, 867 vs, 840 m, 747 m (νC-S), 590 m, 369 m.

Darstellung aus Kohlenstoffdisulfid. Zu einer auf -50°C gekühlten Lösung von 6,32 g (19,9 mmol) Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid—Tetrahydrofuran (1/1,85) in 50 ml 1,2-Dimethoxyethan tropft man langsam unter Rühren 1,51 g (1,20 ml; 19,9 mmol) Kohlenstoffdisulfid in 10 ml des gleichen Solvens. Der klare, zunächst hellrote, später tief dunkelrote Ansatz wird auf Zimmertemperatur erwärmt, noch einige Stunden gerührt und zur Abtrennung der leichter flüchtigen Reaktionsprodukte im Vakuum auf etwa die Hälfte eingengt. Man bestimmt den Gehalt an Lithium-2λ³-phosphaethinylsulfanid (**1**) ³¹P-NMR-spektroskopisch, indem einem Teilvolumen eine Lösung bekannten Gehaltes an Lithoxy-methylidinphosphan (**2**) in 1,2-Dimethoxyethan [1] zugesetzt wird. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Beim starken Einengen scheidet sich das als Nebenprodukt gebildete Tris(trimethylsilyl)phosphan in farblosen Tropfen auf dem tief dunkelroten, öligen Rückstand ab und wird mit einer Pipette entfernt.

Darstellung aus Kohlenstoffdisulfid und Lithoxy-methylidinphosphan (2). Zu 25 ml einer auf -30°C gekühlten 0,566 M-Lösung (14,2 mmol) von Lithoxy-methylidinphosphan (**2**) in Bis(2-methoxyethyl)ether, mit 60proz. Ausbeute dargestellt aus Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid—Tetrahydrofuran

(1/1,85) in Bis(2-methoxyethyl)ether und Dimethylcarbonat [1], tropft man langsam unter Rühren 1,08 g (0,85 ml; 14,2 mmol) Kohlenstoffdisulfid in 20 ml des gleichen Ethers. Die dunkelrote Lösung zeigt dabei keine sichtbare Veränderung. Nach langsamem Erwärmen des Ansatzes auf Zimmertemperatur werden alle bei $+20^{\circ}\text{C}$ flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt und das auf diese Weise abgetrennte Kohlenstoffoxidsulfid IR-spektroskopisch identifiziert. Als Rückstand bleibt wiederum ein tief dunkelrotes Öl. Ausbeute annähernd quantitativ.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, 53175 Bonn-Bad Godesberg, dem Fonds der Chemischen Industrie, 60329 Frankfurt a.M., und der Firma Hoechst AG, 65926 Frankfurt a.M./Höchst, für großzügige Unterstützung, Herrn Dr. W. Schwarz, Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, für die Messungen am Diffraktometer sowie (K. H.) der Studienstiftung des deutschen Volkes, 53173 Bonn-Bad Godesberg, für ein Promotionsstipendium.

Literatur

- [1] G. Becker, W. Schwarz, N. Seidler, M. Westerhausen, Z. anorg. allg. Chem. **612** (1992) 72
- [2] G. Becker, N. Seidler, unveröffentlicht
- [3] G. Becker, H.-M. Hartmann, W. Schwarz, Z. anorg. allg. Chem. **577** (1989) 9
- [4] G. Becker, B. Eschbach, H.-D. Hausen, D. Käshammer, O. Mundt, N. Seidler, in Vorbereitung
- [5] G. Becker, K. Hübler, J. Weidlein, Z. anorg. allg. Chem. **620** (1994) 16
- [6] R. Appel, R. Moors, Angew. Chem. **98** (1986) 570
- [7] a) A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff in: Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry, M. Regitz, O. J. Scherer (Hrsg.), G. Thieme, Stuttgart 1990, S. 279; b) R. Appel in *ibid.*, S. 211; c) R. Appel in *ibid.*, S. 157
- [8] G. Märkl, W. Hölzl, Tetrahedron Lett. **29** (1988) 4535
- [9] G. Märkl, W. Hölzl, Tetrahedron Lett. **30** (1989) 4501
- [10] G. Märkl, W. Hölzl, A. Kallmünzer, M. J. Ziegler, B. Nuber, Tetrahedron Lett. **33** (1992) 4421
- [11] A. W. Hofmann, Liebigs Ann. Chem., Suppl. **1** (1861) 59
- [12] Th. N. Margulis, D. H. Templeton, J. Am. Chem. Soc. **83** (1961) 995
- [13] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, Z. anorg. allg. Chem. **463** (1980) 144
- [14] G. Becker, O. Mundt, G. Uhl, Z. anorg. allg. Chem. **517** (1984) 89
- [15] R. Appel, P. Fölling, L. Krieger, M. Siray, F. Knoch, Angew. Chem. **96** (1984) 981
- [16] R. Moors, Dissertation, Bonn 1989
- [17] O. I. Kolodyazhnyi, I. V. Shevchenko, V. P. Kukhar', Zh. Obshch. Khim. (engl. Übers.) **53** (1983) 473
- [18] O. I. Kolodyazhnyi, I. V. Shevchenko, V. P. Kukhar', Zh. Obshch. Khim. (engl. Übers.) **55** (1985) 1862
- [19] G. Becker, W. Massa, R. E. Schmidt, G. Uhl, Z. anorg. allg. Chem. **517** (1984) 75
- [20] V. P. Kukhar', I. V. Shevchenko, O. I. Kolodyazhnyi, Zh. Obshch. Khim. (engl. Übers.) **55** (1985) 264
- [21] K. Issleib, E. Leissring, H. Schmidt, Phosphorus Sulfur **18** (1983) 15
- [22] V. D. Romanenko, L. K. Polyachenko, L. N. Markovskii, Zh. Obshch. Khim. (engl. Übers.) **54** (1984) 965
- [23] G. Becker, B. Becker, W. Becker, unveröffentlicht
- [24] G. Becker, J. Härer, G. Uhl, H.-J. Wessely, Z. anorg. allg. Chem. **520** (1985) 120

- [25] G. Becker, W. Massa, R. E. Schmidt, G. Uhl, Z. anorg. allg. Chem. **520** (1985) 139
- [26] G. Becker, H. Riffel, W. Uhl, H.-J. Wessely, Z. anorg. allg. Chem. **534** (1986) 31
- [27] G. Becker, W. Becker, G. Uhl, Z. anorg. allg. Chem. **518** (1984) 21
- [28] G. Becker, W. Becker, G. Uhl, Z. anorg. allg. Chem. **519** (1984) 31
- [29] K. Dimroth, P. Hoffmann, Angew. Chem. **76** (1964) 433
- [30] K. Dimroth, P. Hoffmann, Chem. Ber. **99** (1966) 1325
- [31] K. Dimroth, Fortschr. chem. Forsch. **38** (1973) 1
- [32] A. Schmidpeter, A. Willhalm, Angew. Chem. **96** (1984) 901
- [33] G. Märkl, G. Dorfmeister, Tetrahedron Lett. **28** (1987) 1089
- [34] G. Märkl, E. Eckl, U. Jakobs, M. L. Ziegler, B. Nuber, Tetrahedron Lett. **28** (1987) 2119
- [35] W. Rösch, H. Richter, M. Regitz, Chem. Ber. **120** (1987) 1809
- [36] M. Regitz, P. Binger, Angew. Chem. **100** (1988) 1541
- [37] K. Issleib, R. Vollmer, Tetrahedron Lett. **21** (1980) 3483
- [38] H. Schmidt, K. Issleib, Wiss. Z. Univ. Halle XXXII'83 M, H. 5, S. 41
- [39] A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, C. Cleve, D. Schomburg, Angew. Chem. **97** (1985) 125
- [40] K. Karaghiosoff, C. Cleve, A. Schmidpeter, Phosphorus Sulfur **28** (1986) 289
- [41] K. Karaghiosoff, A. Schmidpeter, Phosphorus Sulfur **36** (1988) 217
- [42] W. Rösch, M. Regitz, Synthesis **1987**, 689
- [43] J. Grobe, D. Le Van, B. Lüth, M. Hegemann, Chem. Ber. **123** (1990) 2317
- [44] L. N. Markovskii, G. N. Koidan, A. P. Marchenko, V. D. Romanenko, M. I. Povolotskii, A. M. Pinchuk, Zh. Obshch. Khim. (engl. Übers.) **59** (1989) 2133
- [45] R. Appel, M. Poppe, Angew. Chem. **101** (1989) 70
- [46] E. Niecke, R. Streubel, M. Nieger, D. Stalke, Angew. Chem. **101** (1989) 1708
- [47] J. C. Guillemin, T. Janati, P. Guenot, P. Savignac, J. M. Denis, Angew. Chem. **103** (1991) 191
- [48] G. Becker, K. Hübler, N. Seidler, unveröffentlicht
- [49] L. Birckenbach, K. Kellermann, Ber. **58** (1925) 786; T. Moeller, Inorganic Chemistry; Wiley, New York 1952, S. 464
- [50] E. Schaumann, Tetrahedron **44** (1988) 1827
- [51] M. Veith, W. Frank, Chem. Rev. **88** (1988) 81
- [52] a) Th. Hahn (Hrsg.), International Tables for Crystallography, Bd. A, Space-Group Symmetry, 2. Aufl., Reidel, Dordrecht 1984; b) A. I. Kitaigorodskii, Organic Chemical Crystallography, Consultants Bureau, New York 1961; c) J. E. Huheey, Anorganische Chemie, de Gruyter, Berlin 1988, S. 278; d) G. M. Sheldrick, Programmsystem SHELXTL Plus, Rel. 4.0, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison/WI 1989; e) D. T. Cromer, J. B. Mann, Acta Crystallogr. A **24** (1968) 321; f) R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, J. Chem. Phys. **42** (1965) 3175; g) J. A. Ibers, W. C. Hamilton (Hrsg.), International Tables for X-ray Crystallography, Bd. IV, Kynoch Press, Birmingham 1974, S. 47; h) R. S. Cahn, Sir C. Ingold, V. Prelog, Angew. Chem. **78** (1966) 413
- [53] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II **1987** S1
- [54] D. R. Johnson, F. X. Powell, W. H. Kirchoff, J. Mol. Spectrosc. **39** (1971) 136
- [55] K. Georgiou, H. W. Kroto, B. M. Landsberg, J. Mol. Spectrosc. **77** (1979) 365
- [56] J. K. G. Watson, J. Mol. Spectrosc. **48** (1973) 479
- [57] Y. Morino, T. Iijima, Bull. Chem. Soc. Japan **35** (1962) 1661
- [58] G. Becker, H. Schmidt, W. Schwarz, G. Märkl, H. Sejpká, in Vorbereitung
- [59] G. Becker, M. Böhringer, R. Gleiter, K.-H. Pfeifer, J. Grobe, D. Le Van, M. Hegemann, Chem. Ber., im Druck
- [60] G. Becker, M. Böhringer, E. Niecke, unveröffentlicht
- [61] A. N. Chernega, G. N. Koidan, A. Marchenko, A. A. Korokin, Heteroatom Chem. **4** (1993) 365
- [62] A. L. Allred, J. Inorg. Nucl. Chem. **17** (1961) 215
- [63] S. Nakagawa, T. Kojima, S. Takahashi, Ch. C. Lin, J. Mol. Spectrosc. **14** (1964) 201
- [64] L. Pierce, R. Nelson, C. Thomas, J. Chem. Phys. **43** (1965) 3423
- [65] Cambridge Crystallographic Data Centre (Hrsg.), Cambridge Structural Database, Cambridge, University Chemical Laboratory, 07/1991
- [66] R. T. Baker, P. J. Krusic, T. H. Tulip, J. C. Calabrese, S. S. Wreford, J. Am. Chem. Soc. **105** (1983) 6763
- [67] J. L. Atwood, R. D. Rogers, R. V. Bynum, Acta Crystallogr., C **40** (1984) 1812
- [68] H. Schumann, S. Nickel, E. Hahn, M. J. Heeg, Organometallics **4** (1985) 800
- [69] H. Schumann, C. Janiak, J. Pickardt, J. Organomet. Chem. **349** (1988) 117
- [70] H. Schumann, S. Nickel, J. Loebel, J. Pickardt, Organometallics **7** (1988) 2004
- [71] Zh.-Sh. Jin, J.-W. Guan, G.-Ch. Wei, J.-Yu Hu, Qi Shen, Jiegou Huaxue (J. Struct. Chem.) **9** (1990) 140, zit. nach [65]
- [72] G. Fritz, E. Layher, H. Krautscheid, B. Mayer, E. Matern, W. Hönle, H. G. v. Schnering, Z. anorg. allg. Chem. **611** (1992) 56
- [73] G. Becker, W. Becker, R. Knebl, H. Schmidt, U. Weeber, M. Westerhausen, Nova Acta Leopoldina, Neue Folge Nr. 264, **59** (1985) 55 und unveröffentlichte Daten
- [74] G. Becker, W. Becker, W. Schwarz, unveröffentlicht
- [75] U. Olsher, R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, N. K. Dalley, Chem. Rev. **91** (1991) 137
- [76] G. Becker, H.-M. Hartmann, A. Münch, H. Riffel, Z. anorg. allg. Chem. **530** (1985) 29
- [77] R. Allmann in: Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group-Elements, A. I. Rheingold (Hrsg.), Elsevier, Amsterdam 1977, S. 33
- [78] F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 5th ed., Wiley, New York 1988, S. 53
- [79] M. Schütze, Angew. Chem. **70** (1958) 697
- [80] G. Barany, A. L. Schroll, A. W. Mott, D. A. Halsrud, J. Org. Chem. **48** (1983) 4750
- [81] G. Becker, H. Schmidt, G. Uhl, W. Uhl, Inorg. Synth. **27** (1990) 243

Anschr. d. Verf.:

Prof. Dr. G. Becker, Dipl.-Chem. K. Hübler
 Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart
 Pfaffenwaldring 55 (Vaihingen)
 D-70550 Stuttgart