

Acyl- und Alkyliidenphosphane. XXII [1]

Synthese und Struktur des 1,3-Dimethyl-2,2,4,4-tetrakis-(trimethylsilylsulfano)-1,3-diphosphetans¹⁾

G. BECKER*, W. MASSA, R. E. SCHMIDT und G. UHL

Marburg, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität

Inhaltsübersicht. Methylbis(trimethylsilyl)phosphan reagiert bei -30°C mit Kohlenstoffdisulfid über ein rotes Addukt zu [Bis(trimethylsilylsulfano)methyliden]methylphosphan **1a**. Im Gegensatz zum thermisch stabilen Phenyl-Derivat **1b** [2] dimerisiert diese Verbindung, deren $\text{P}=\text{C}$ -Gruppe sterisch nur ungenügend abgeschirmt wird, rasch bei Temperaturerhöhung. Das dabei gebildete 1,3-Dimethyl-2,2,4,4-tetrakis(trimethylsilylsulfano)-1,3-diphosphetan **2a** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit folgenden, bei einer Meßtemperatur von $-80 \pm 3^{\circ}\text{C}$ bestimmten Abmessungen der Elementarzelle: $a = 1024,7(3)$; $b = 1360,2(5)$; $c = 1326,3(6)$ pm; $\alpha = 117,85(4)$; $\beta = 111,05(3)$; $\gamma = 72,09(3)^{\circ}$; $Z = 2$. Infolge einer Faltung des viergliedrigen Ringes auf $149,1^{\circ}$ an der $\text{P}1-\text{P}2$ -Achse besitzt das Molekül die Pseudo-Symmetrie C_s . Die bei einem R_w -Wert von 0,030 erhaltenen, charakteristischen mittleren Bindungslängen und -winkel betragen: $\text{P}-\text{C}(\text{endocyclisch})$ 188 und 191; $\text{P}-\text{CH}_3$ 184; $\text{C}-\text{S}$ 183; $\text{S}-\text{Si}$ 216 pm; $\text{C}-\text{P}-\text{CH}_3$ 105; $\text{P}-\text{C}-\text{S}$ 113; $\text{S}-\text{C}-\text{S}$ 114; $\text{C}-\text{S}-\text{Si}$ 108; $\text{P}-\text{C}-\text{P}$ 90 und $\text{C}-\text{P}-\text{C}$ 86° .

Acyl- and Alkyliidenephosphines. XXII. Synthesis and Structure of 1,3-Dimethyl-2,2,4,4-tetrakis(trimethylsilylsulfano)-1,3-diphosphetane

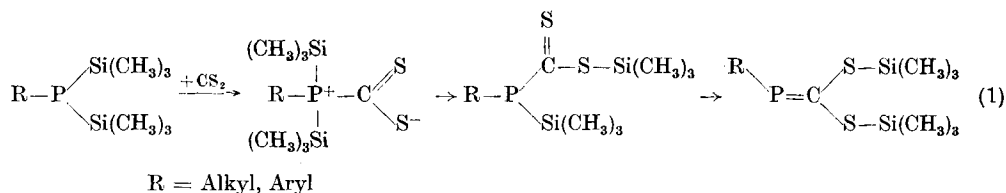
Abstract. At -30°C methylbis(trimethylsilyl)phosphine reacts with carbon disulfide to give a red adduct first which rearranges to [bis(trimethylsilylsulfano)methylidene]methylphosphine **1a**. In contrast to the thermally stable phenyl derivative **1b** [2], this compound with its insufficiently shielded $\text{P}=\text{C}$ group dimerizes fast with increasing temperature. 1,3-Dimethyl-2,2,4,4-tetrakis(trimethylsilylsulfano)-1,3-diphosphetane **2a** formed by this reaction, crystallizes in the triclinic space group $\text{P}\bar{1}$ with following dimensions of the unit cell, determined at a temperature of measurement of $-80 \pm 3^{\circ}\text{C}$: $a = 1024.7(3)$; $b = 1360.2(5)$; $c = 1326.3(6)$ pm; $\alpha = 117.85(4)$; $\beta = 111.05(3)$; $\gamma = 72.09(3)^{\circ}$; $Z = 2$. Due to ring folding at the $\text{P}1-\text{P}2$ axis of 149.1° , the molecule shows pseudo-symmetry C_s . Characteristic averaged bond lengths and angles obtained at an R_w -value of 0.030, are: $\text{P}-\text{C}(\text{endocyclic})$ 188 and 191; $\text{P}-\text{CH}_3$ 184; $\text{C}-\text{S}$ 183; $\text{S}-\text{Si}$ 216 pm; $\text{C}-\text{P}-\text{CH}_3$ 105; $\text{P}-\text{C}-\text{S}$ 113; $\text{S}-\text{C}-\text{S}$ 114; $\text{C}-\text{S}-\text{Si}$ 108; $\text{P}-\text{C}-\text{P}$ 90 and $\text{C}-\text{P}-\text{C}$ 86° .

Einleitung

Vor einiger Zeit berichteten wir über die Reaktion von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit Kohlenstoffdisulfid [2]. Inzwischen wurde nicht nur die Konstitution des dabei gebildeten [Bis(trimethylsilylsulfano)methyliden]phenylphosphans

¹⁾ Professor HEINZ HESS zum 60. Geburtstag am 30. März 1984 gewidmet

1b röntgenstrukturanalytisch bewiesen {[3], s. auch [1]}, sondern auch durch Synthese weiterer Derivate mit Substituenten unterschiedlicher Größe am Phosphoratom (Gl. (1)) versucht, die für die überraschend hohe thermodynamische Stabilität der Monomeren verantwortlichen Faktoren herauszuarbeiten.



Nach diesen Untersuchungen ist offensichtlich schon beim bereits veröffentlichten Phenyl-Derivat **1b** [2] sowie bei der entsprechenden *tert*-Butyl- und Mesityl-Verbindung [3] die P=C-Gruppe hinreichend abgeschirmt, so daß eine Dimerisierung nicht mehr eintritt. Im Gegensatz hierzu führt die in dieser Veröffentlichung noch ausführlicher zu beschreibende Umsetzung von Methylbis(trimethylsilyl)phosphan mit Kohlenstoffdisulfid zu einem 1,3-Diphosphetan. Wie bei den [1-(Trimethylsilyloxy)alkylden]- [4–8] und [(Dimethylamino)methyliden]-Derivaten [9–11] tragen demnach auch hier sterisch anspruchsvolle Gruppen entscheidend zur Stabilität von Alkyldenphosphanen bei. Elektronische Einflüsse hingegen wie etwa Wechselwirkungen zwischen freien Elektronenpaaren an den Schwefelatomen und dem (3p–2p) π -Bindungssystem der P=C-Gruppe sind wesentlich schwieriger nachzuweisen. Bisher erfolglose Bemühungen, (N,N-Dimethylthiocarbamoyl)trimethylsilylphosphane in thermisch beständige [1-(Dimethylamino)-1-(trimethylsilylsulfano)methyliden]phosphane umzulagern [12], weisen unseres Erachtens aber auf eine allerdings noch näher zu charakterisierende elektronische Stabilisierung der [Bis(trimethylsilylsulfano)methyliden]phosphane hin.

[Bis(trimethylsilylsulfano)methyliden]methylphosphan **1a**

Lösungen äquimolarer Mengen von Methylbis(trimethylsilyl)phosphan und Kohlenstoffdisulfid in 1,2-Dimethoxyethan setzen sich bei -30°C zunächst unter Bildung eines roten Adduktes und anschließender 1,3-Verschiebung beider Trimethylsilylgruppen vom Phosphor zu den Schwefelatomen um (Gl. (1)). Das dabei gebildete [Bis(trimethylsilylsulfano)methyliden]methylphosphan **1a** kann zwar über ein intensives, mit $\{\delta = +276,5 \text{ pm}\}$ charakteristisch zu tiefem Feld verschobenes $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal erkannt, wegen thermischer Instabilität aber nicht isoliert werden. Bereits bei dieser Temperatur beobachtet man mit einer chem. Verschiebung δ von $+106,4 \text{ ppm}$ (Tab. 1) eine weitere Resonanz, deren Intensität beim Erwärmen rasch zunimmt, so daß nach zwölf Stunden bei $+20^\circ\text{C}$ kein Alkyldenphosphan mehr nachgewiesen werden kann. Auch im Trimethylsilylbereich des ^1H -NMR-Spektrums zeigt sich schon bei -30°C neben dem

für die beiden E- und Z-ständigen Trimethylsilylsulfanogruppen charakteristischen Aufspaltungsmuster eines Singulett und eines Dubletts²⁾ das stärker zu tieferem Feld verschobenen Singulett ($\delta = 0,54$ ppm) des Endproduktes **2a**.

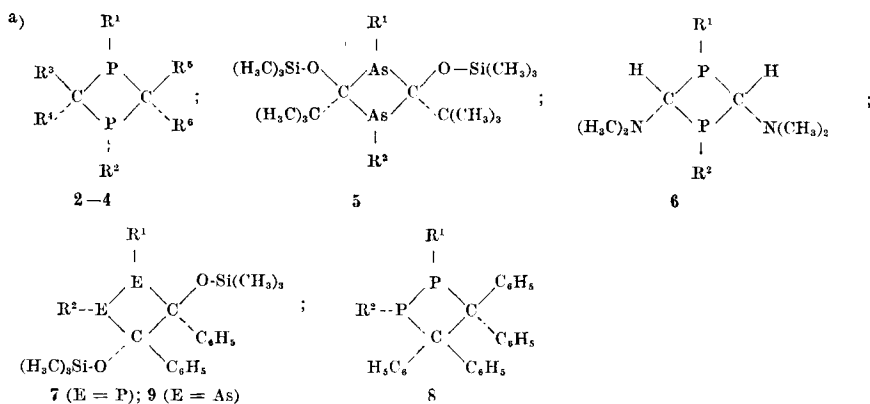
Tabelle 1 Charakteristische NMR-Parameter von 1,2- und 1,3-Diphosphetanen sowie von 1,2- und 1,3-Diarsetanen im Vergleich mit Strukturdaten

Chem. Verschiebungen δ (ppm); Standard wie in [3]; Kopplungskonstanten J (Hz); Bindungslängen und Kontakte (pm)

Verbindung ^{a)}	$\delta(^{31}\text{P})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$^1\text{J}_{\text{P}-\text{C}}$ (endoc.)	Lit.	Ring- faltung ^{b)}	d(E-C)	d(E...E)	Q ₁ ^{c)}	d(C...C)	Q ₂ ^{c)}	Lit.
1,3-Diphosphetane (E = P)											
2a											
R ¹ = R ² = CH ₃	+106,4	+36,4	27,5	—	149°	187	268	0,72	257	0,76	—
R ³ = R ⁴ = R ⁵ = R ⁶ = S-Si(CH ₃) ₃						bis 191					
3											
R ¹ = R ² = H	+34,3	d)	d)	[4]	180°	190	275	0,74	262	0,77	[5]
R ³ = R ⁴ = R ⁵ = O-Si(CH ₃) ₃						und 190					
R ¹ = R ⁵ = C(CH ₃) ₃											
4a^{e)}											
R ¹ = R ² = CH ₃	+58,7	+68,6	e)	[7]	f)						—
R ³ = R ⁵ = O-Si(CH ₃) ₃											
R ¹ = R ⁶ = C ₆ H ₅											
1,3-Diarsetane (E = As)											
5a											
R ¹ = R ² = CH ₃	—	+67,5	—	[13]	160°	205g)	296	0,74	279	0,82	[14]
5c											
R ¹ = R ² = C ₂ H ₅	—	+69,5	—	[13]	f)						
1,3-Diphosphetane (E = P)											
6a											
R ¹ = R ² = CH ₃	-22,7	+64,1	<0,5	[10]	139°	187 bis 191	269	0,73	246	0,72	[10]
6b											
R ¹ = R ² = C ₆ H ₅	-13,7	+62,5	<0,5	[9,11]	153°	187 bis 191	273	0,74	253	0,74	[11]
1,2-Diphosphetane (E = P)											
7d											
R ¹ = R ² = CH(CH ₃) ₂	+9,5	+92,2	<0,5	[6]	h)	192 und 193	i)	—	i)	—	[6]
7e											
R ¹ = R ² = CH ₂ -C ₆ H ₅	+1,5	+92,1	<0,5	[8]	h)	193 bis 197	i)	—	i)	—	[8]
8b											
R ¹ = R ² = C ₆ H ₅	+3,7	+68,5	<0,5	[10]	f)						—
8d											
R ¹ = R ² = CH(CH ₃) ₂	+10,2	+65,9	<0,5	[15]	f)						—
1,2-Diarsetane (E = As)											
9d											
R ¹ = R ² = CH(CH ₃) ₂	—	+95,5	—	[15]	h)	206 und 207	j)		j)		[15]

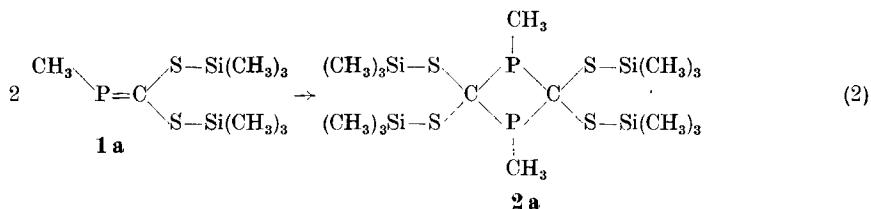
²⁾ Die NMR-Parameter des thermisch unbeständigen Monomeren **1a** sind, soweit sie zugänglich waren, in Tab. 1 der nachfolgenden Publikation angegeben.

Tabelle 1 (Fortsetzung)



b) Ringfaltung an der E...E-Verbindungslineie; c) Quotient Q_1 oder Q_2 aus dem beobachteten transannularen E...E- bzw. C...C-Kontakt und dem doppelten van-der-Waals-Radius (r_{vdW} : P 185; As 200; C 170 pm); d) Werte wegen rascher Zersetzung nicht zu ermitteln; e) genaue Konstitution von **4a** und $^1J_{P-C}$ nicht bekannt; f) Röntgenstrukturanalyse steht noch aus; g) Mittel aus 204,5 und 205,3 pm; h) Werte zum Vergleich nicht geeignet; i) P-P: **7d** 220; **7e** 222 und 223; C-C: **7d** 159; **7e** 158 und 161 pm; j) As-As 243; C-C 159 pm.

Nach der üblichen Aufarbeitung und anschließendem Umkristallisieren aus Cyclopentan isoliert man mit guter Ausbeute eine farblose, kristalline Verbindung, die aufgrund der kryoskopisch in Benzol bestimmten Molmasse und des Massenspektrums (Präp. Teil) als dimeres [Bis(trimethylsilylsulfano)methyliden]methylphosphan **2a** anzusprechen ist (Gl. (2)).



1,3-Dimethyl-2,2,4,4-tetrakis(trimethylsilylsulfano)-1,3-diphosphetan **2a**

In Abhängigkeit von den Substituenten am Methylidenkohlenstoffatom der P=C-Gruppe führt die Dimerisierung von Alkylidenphosphanen zu 1,2- oder 1,3-Diphosphetanen. Die bisher röntgenstrukturanalytisch untersuchten Verbindungen wurden in Tab. III einer kürzlich erschienenen Publikation [1] zusammengestellt; weitere, strukturell weniger gut abgesicherte Beispiele sowie drei Diarsetanen sind in Tab. 1 zusätzlich aufgeführt. Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen können leicht zugängliche NMR-Parameter wie die über einen weiten Bereich streuenden $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte und die $^1J_{P-C}$ -Kopplungskonstanten nicht zur Konstitutionsermittlung bei Diphosphetanen herangezogen werden. Als besonders erschwerend erweist sich dabei ein für die Ringkohlenstoffatome mehrerer Verbindungen beobachtetes Auftreten von $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Singulets ($^1J_{P-C} < 0,5$ Hz; Tab. 1). Ob allerdings den zugehörigen chemischen Verschiebungen des ^{13}C -Kerns,

die gegebenenfalls noch um die Einflüsse exocyclischer Substituenten zu korrigieren sind, diagnostischer Wert zukommt, muß in weiteren, auch neue Systeme einschließenden Untersuchungen über eine Korrelation zwischen NMR- und Strukturparametern geklärt werden.

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Dimeren **2a** zeigt bei chem. Verschiebungen δ von +36,4 und +3,1 ppm die durch zwei chemisch äquivalente Phosphoratome mit $^1\text{J}_{\text{P-C}}$ - und $^4\text{J}_{\text{P-C}}$ -Kopplungskonstanten von 27,5 bzw. 2,0 Hz zu Triplets aufgespaltenen Signale der Kohlenstoffatome aus dem Ring und aus den Trimethylsilylsulfano-Gruppen. Im Unterschied hierzu beobachtet man für die Methylsubstituenten an den Phosphoratomen vier zu einem ABX-Spinsystem gehörende Linien. Das ^1H -NMR-Spektrum weist im Trimethylsilylbereich ein Singulett, für die Methylsubstituenten an den Phosphoratomen wegen der nichtbeobachtbaren $^4\text{J}_{\text{P-H}}$ -Kopplung nur ein Dublett auf. Die geschilderte Feinstruktur der NMR-Signale steht mit der Bildung eines 1,3-Diphosphetans im Einklang; dieser Befund wird durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Röntgenstrukturanalyse des Dimeren **2a**

Strukturbestimmung. Einkristalle geeigneter Größe erhält man beim Umkristallisieren aus Cyclopentan (+20°/−34°C). Nach Filmaufnahmen und der anschließenden Strukturbestimmung liegt die zentrosymmetrische triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ vor. Die mit den Positionen von 20 Reflexen bei der Meßtemperatur von $-80 \pm 3^\circ\text{C}$ am Diffraktometer nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinerten Gitterkonstanten sind in Tab. 2 zusammengestellt. Einzelheiten zu den Messungen und zu den Verfeinerungen können Tab. 3 entnommen werden. Die Tabellen 4 und 5 enthalten Ortskoordinaten und isotrope sowie anisotrope Temperaturfaktoren.

Tabelle 2 Kristalldaten des 1,3-Dimethyl-2,2,4,4-tetrakis(trimethylsilylsulfano)-1,3-diphosphetans **2a**

Triklin, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, $Z = 2$, Meßtemp. $-80 \pm 3^\circ\text{C}$; Raumerfüllung nach KITAIGORODSKII [16]: 68%^a); Schmp. +110°C (im abgeschm. Röhrchen unter Argon).

$a = 1024,7(3) \text{ pm}$	$\alpha = 117,85(4)^\circ$	$V = 1503,4 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$b = 1360,2(5) \text{ pm}$	$\beta = 111,05(3)^\circ$	$d_c = 1,186 \text{ gcm}^{-3}$
$c = 1326,3(6) \text{ pm}$	$\gamma = 72,09(3)^\circ$	

^a) Der Berechnung liegen die in Tab. 6 angegebenen Bindungslängen und folgende Werte für die intermolekularen Radien zugrunde [17]: P 185; Si 210; S 180; C 180; H 117 pm.

Molekül- und Kristallstruktur. Abb. 1 zeigt ein 1,3-Dimethyl-2,2,4,4-tetrakis(trimethylsilylsulfano)-1,3-diphosphetan-Molekül in stereoskopischer Darstellung; in Abb. 2 sind gemittelte Bindungslängen und -winkel eingetragen.

Phosphor-, Schwefel- und Kohlenstoffatome aus dem Ring sowie den Methylsubstituenten am Phosphor wurden elementweise fortlaufend und unabhängig voneinander numeriert. Bei den Atomen der Trimethylsilylsulfano-Reste bestimmt die auf das Elementsymbol folgende Ziffer die Zugehörigkeit zur jeweiligen Gruppe. Kohlenstoff- und zugehörige Wasserstoffatome unterscheiden sich lediglich in einer zusätzlichen Laufzahl.

Tabelle 3 Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung

Gerät	automatisch gesteuertes Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Firma Enraf-Nonius, Delft (NL)
Strahlung	MoK α ; Graphitmonochromator
ungefähre Kristallabmessungen	0,4 × 0,5 × 0,7 mm; irreguläre Gestalt
Meßbereich und -temperatur	4,0° ≤ 2 θ ≤ 46°; -80 ± 3°C
gemessener Bereich des reziproken Raumes	h: -11 → +11; k: 0 → +14; l: -14 → +14
Scanmodus	ω -Scan
Scanbreite ^{a)}	(2,0 + 0,35 · tan θ)°
obere Grenze der variablen Meßzeit	60 s pro Reflex
Intervall zwischen zwei Gruppen von je 2 Orientierungskontrollreflexen	100 Reflexe
Intensitätskontrolle	2 Reflexe bei einer Periode von 1,5 h
symmetrieunabhängige Reflexe	4174
Meßwerte mit F _o ≤ 2 σ (F _o), die nicht zur Verfeinerung verwendet wurden	447
linearer Absorptionskoeffizient	$\mu = 5,69 \text{ cm}^{-1}$ [18a]; keine Absorptionskorrektur
Programmsysteme	STRUX [18b]; MULTAN 80 [18c] SHELX 76 [18d]
Atomformfaktoren	CROMER und MANN [18e]; CROMER und LIBERMAN [18f]
jeweils mehrere Verfeinerungszyklen im Block-Diagonalmatrix-Verfahren mit anschließenden Differenz-Fouriersynthesen; Minimalisierung der Funktion $\Sigma w(F_o - F_c)^2$	
Gewichtsfunktion w	$w = 1,85/[\sigma(F_o)]^2$
R _w -Wert ^{b)}	0,030
Restelektronendichte	0,4 · 10 ²⁰ e · m ⁻³

^{a)} Messung des Untergrundes über einen zusätzlichen Bereich von je einem Viertel der Scanbreite vor und nach dem Reflex; ^{b)} $R_w = \Sigma(\sqrt{w} \cdot |F_o| - |F_c|) / \Sigma(\sqrt{w} F_o)$.

Bei Durchsicht der in Tab. 6 gelisteten Bindungslängen und -winkel fallen besonders die gegenüber dem Standardwert von 185 auf 188 bzw. 191 pm verlängerten endocyclischen P—C-Abstände auf. Ähnliche Werte zwischen 187 und 191 pm (Tab. 1) werden auch bei den 1,3-Diphosphetanen **3** [4, 5] und **6b** [11] beobachtet; in Lösung zerfallen diese Verbindungen vollständig oder teilweise in die Monomeren. Auch das Diarsetan **5a** weist mit 205 pm lange endocyclische As—C-Abstände auf und bildet oberhalb des Schmelzpunktes [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]methylarsan zurück [13, 14]. Auf Grund dieser Befunde schien die Annahme gerechtfertigt, daß voluminöse Substituenten am viergliedrigen Ring sowie transannulare C...C- und P...P- bzw. As...As-Kontakte, die gegenüber den Summen der van-der-Waals-Radien um einen mittleren Faktor von 0,76 oder 0,73 (Tab. 1) verkürzt sind, zur Verlängerung der endocyclischen Abstände und schließlich unter Ringöffnung zur Rückbildung der Monomeren führen. Mit Bindungslängen um 189 pm, einem transannularen P...P- und C...C-Kontakt von 268 bzw. 257 pm (Tab. 1 und 7) sowie nahezu gleichen Faktoren von 0,76 und 0,72 sollte sich das 1,3-Diphosphetan **2a** ähnlich verhalten. Über-

Tabelle 4 Ortskoordinaten und Parameter des Debye-Waller-Faktors B (10^4 pm^2) für die Atome der asymmetrischen Einheit.

Die Bezeichnung der Atome wird im Text erläutert oder ist Abb. 1 zu entnehmen. Die anisotropen Temperaturfaktoren von Tab. 5 wurden nach HAMILTON [18g] in die isotropen Werte umgerechnet.

	$x \cdot 10^4$	$y \cdot 10^4$	$z \cdot 10^4$	B		$x \cdot 10^3$	$y \cdot 10^3$	$z \cdot 10^3$	B
C1	1459(2)	7069(2)	4453(2)	1,9(2)	H111	607(4)	631(3)	468(3)	4,6(8)
P1	-515(1)	7342(1)	3874(1)	1,93(5)	H112	485(4)	651(3)	375(4)	5,7(10)
C2	-173(2)	7246(2)	2529(2)	2,1(2)	H113	478(4)	584(3)	447(3)	5,3(9)
P2	1679(1)	6410(1)	2884(1)	2,12(6)	H121	502(4)	834(4)	768(4)	6,1(11)
C3	-1136(3)	8832(2)	4720(3)	2,6(3)	H122	493(5)	706(4)	707(4)	7,3(12)
C4	1324(4)	4973(2)	2317(3)	2,9(3)	H123	623(5)	748(3)	727(4)	5,8(9)
					H131	479(5)	900(4)	497(5)	8,1(14)
S1	2284(1)	8330(1)	5301(1)	2,30(5)	H132	484(4)	964(4)	630(4)	6,7(11)
S11	4560(1)	7774(1)	5664(1)	2,76(7)	H133	617(5)	883(3)	591(4)	6,6(10)
C11	5138(4)	6435(3)	4502(4)	4,0(4)					
C12	5291(4)	7652(5)	7108(4)	4,9(4)	H211	172(4)	491(3)	659(3)	4,8(8)
C13	5190(4)	8953(3)	5737(5)	5,0(4)	H212	315(4)	543(3)	735(3)	4,8(8)
					H213	183(4)	580(3)	789(3)	4,7(8)
S2	2093(1)	6061(1)	5144(1)	2,22(5)	H221	-102(4)	717(3)	697(4)	5,1(8)
S12	1266(1)	6741(1)	6668(1)	2,43(6)	H222	-115(4)	744(4)	598(4)	6,4(11)
C21	2075(4)	5581(3)	7193(3)	3,4(3)	H223	-99(4)	624(4)	572(4)	6,2(10)
C22	-701(3)	6923(3)	6281(3)	3,5(3)	H231	150(4)	870(3)	751(4)	5,7(9)
C23	1841(4)	8091(3)	7814(3)	3,9(3)	H232	151(4)	839(3)	848(4)	6,8(11)
					H233	280(4)	900(3)	807(3)	5,2(9)
S3	-1304(1)	6435(1)	1129(1)	2,60(6)					
S13	-3487(1)	7235(1)	1077(1)	3,23(8)	H311	-523(5)	658(4)	-50(4)	6,8(12)
C31	-4378(5)	6299(6)	-417(4)	6,5(5)	H312	-407(5)	555(4)	-43(5)	8,2(14)
C32	-4107(4)	7205(5)	2212(4)	4,8(4)	H313	-406(6)	634(4)	-99(5)	9,2(16)
C33	-3850(5)	8708(4)	1211(7)	6,4(6)	H321	-382(6)	656(5)	219(5)	8,5(17)
					H322	-371(5)	774(4)	296(4)	6,5(11)
S4	-8(1)	8591(1)	2626(1)	2,49(6)	H323	-509(5)	748(4)	207(4)	7,6(11)
S14	617(1)	8241(1)	1088(1)	2,81(7)	H331	-483(5)	896(3)	116(4)	7,0(10)
C41	-940(4)	8371(4)	-133(3)	4,5(4)	H332	-331(6)	918(5)	199(5)	9,5(17)
C42	1637(5)	9393(4)	1642(4)	4,8(4)	H333	-368(6)	870(5)	60(6)	10,5(20)
C43	1762(4)	6849(3)	547(4)	3,9(4)					
					H411	-70(5)	837(4)	-78(4)	7,4(11)
					H412	-142(5)	780(4)	-45(4)	6,4(11)
					H413	-158(4)	907(4)	14(4)	6,3(11)
					H421	187(4)	935(3)	103(4)	5,8(10)
H31	-210(4)	898(3)	441(3)	5,4(9)	H422	113(5)	1010(4)	197(4)	6,7(11)
H32	-103(5)	891(4)	546(4)	7,1(11)	H423	247(5)	930(3)	225(4)	6,0(10)
H33	-69(4)	928(3)	472(3)	4,5(8)	H431	130(4)	630(3)	19(4)	6,0(10)
H41	216(3)	456(2)	263(3)	3,3(6)	H432	249(4)	679(3)	117(4)	5,6(10)
H42	114(3)	465(3)	147(3)	3,9(7)	H433	206(4)	685(3)	-1(4)	5,4(9)
H43	50(4)	495(3)	251(3)	5,0(8)					

raschenderweise läßt sich aber selbst nach 24stündigem Erwärmen in siedendem 1,2-Dimethoxyethan (Kp. $+85^\circ\text{C}$) oder am Schmelzpunkt von $+120^\circ\text{C}$ kein Monomeres nachweisen. Demnach wird sich erst nach einem Austausch der Methylsubstituenten an den Phosphoratomen durch Gruppen mit zunehmendem Raumbedarf die Möglichkeit zur Monomerisierung und zum Vergleich mit 2,4-Bis(dimethylamino)-1,3-diphenyl-1,3-diphosphetan **6b** ergeben, dessen teilweiser Zerfall durch die im gebildeten Alkylidenphosphan nachweisbare elektronische Wechselwirkung zwischen freiem Elektronenpaar am Stickstoffatom und dem $(3p-2p)\pi$ -Bindungssystem zusätzlich begünstigt sein dürfte [9, 10].

Obwohl für die cyclische Verbindung **2a** von der Konstitution her C_1 -Symmetrie möglich wäre, zeigt das kristallographisch symmetrieloze Molekül lediglich die Pseudosymmetrie C_s . Für diese Erniedrigung ist die starke Faltung des viergliedrigen Ringes auf $149,1^\circ$ an der P1—P2- bzw. $150,3^\circ$ an der C1—C2-Achse verantwortlich. Der Betrag des Ringtorsionswinkels $\varphi(\text{P—C—P—C})$ hat sich von

Tabelle 5 Daten zur Anisotropie der thermischen Schwingung mit Ausnahme der Wasserstoffatome
 Von den Parametern U_{ij} (pm^2) des Temperaturfaktors $\exp[-2\pi^2(U_{11} \cdot h^2 \cdot a^{*2} + U_{22} \cdot k^2 \cdot b^{*2} + \dots + 2 \cdot U_{33} \cdot k \cdot l \cdot b^* \cdot c^*)]$ sind die 10^{-3} -fachen Werte aufgeführt.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C1	2,5(1)	2,2(1)	2,4(1)	-0,7(1)	0,7(1)	0,7(1)
P1	2,22(3)	2,74(3)	2,31(3)	-0,75(2)	0,51(3)	0,82(3)
C2	2,9(1)	2,6(1)	2,2(1)	-1,2(1)	0,4(1)	0,7(1)
P2	2,55(3)	3,01(3)	2,49(4)	-0,51(3)	0,84(3)	0,95(3)
C3	2,9(2)	3,6(2)	3,4(2)	-0,4(1)	1,2(1)	1,1(1)
C4	4,2(2)	3,1(2)	3,2(2)	-0,3(1)	1,0(1)	0,8(1)
S1	2,44(3)	2,67(3)	3,17(4)	-0,90(3)	0,21(3)	0,89(3)
Si1	2,37(4)	4,24(4)	3,97(5)	-0,97(3)	0,45(3)	1,75(4)
C11	2,5(2)	6,1(2)	6,4(3)	-0,02(2)	1,3(2)	2,4(2)
C12	3,3(2)	9,9(3)	5,2(2)	-0,9(2)	-0,2(2)	3,9(3)
C13	4,2(2)	6,0(2)	9,4(3)	-2,4(2)	1,6(2)	2,7(2)
S2	3,16(3)	2,80(3)	2,66(3)	-0,40(3)	0,90(3)	1,20(3)
Si2	3,23(4)	3,58(4)	2,49(4)	-1,22(3)	0,73(3)	0,89(3)
C21	5,4(2)	4,8(2)	2,9(2)	-1,0(2)	1,1(2)	1,6(2)
C22	3,5(2)	5,9(2)	4,3(2)	-1,2(2)	1,3(2)	2,1(2)
C23	5,6(2)	4,9(2)	3,8(2)	-2,3(2)	2,1(2)	0,0(2)
S3	3,00(4)	3,63(3)	2,39(4)	-1,18(3)	0,15(3)	0,55(3)
Si3	2,84(4)	5,51(5)	3,75(5)	-1,03(4)	0,18(4)	2,01(4)
C31	4,1(2)	12,0(5)	5,2(3)	-1,9(3)	-0,8(2)	1,9(3)
C32	3,6(2)	9,7(3)	5,9(3)	-1,7(2)	0,9(2)	3,8(3)
C33	4,5(2)	7,9(3)	13,5(5)	1,3(2)	3,4(3)	6,2(4)
S4	4,18(4)	2,83(3)	2,59(3)	-1,01(3)	0,88(3)	0,95(3)
Si4	4,10(4)	4,24(4)	2,96(4)	-1,58(3)	0,90(3)	1,45(4)
C41	6,1(2)	8,3(3)	4,1(2)	-2,2(2)	0,4(2)	3,5(2)
C42	7,2(3)	5,8(2)	6,6(3)	-2,7(2)	2,4(2)	2,4(2)
C43	5,6(2)	5,3(2)	3,8(2)	-1,5(2)	1,9(2)	0,9(2)

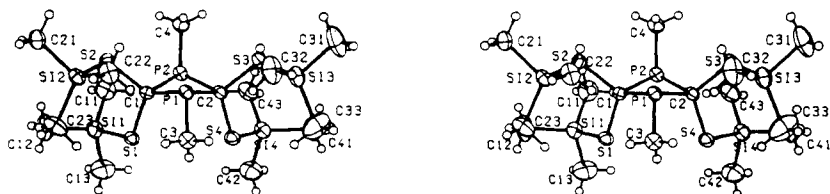


Abb. 1 Stereoskopische Darstellung eines 1,3-Dimethyl-2,2,4,4-tetrakis(trimethylsilylsulfano)-1,3-diphosphetan-Moleküls

Die Zeichnung wurde mit dem Programm ORTEP [18i] erstellt. Die Schwingungsellipsoide enthalten 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit; der Radius der Wasserstoffatome beträgt willkürlich 10 pm.

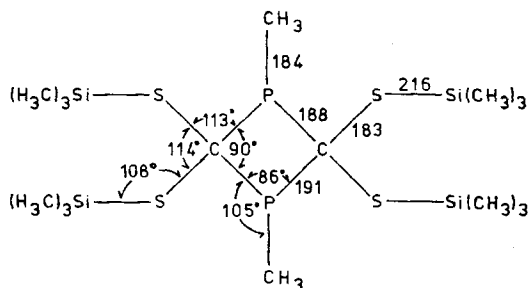


Abb. 2 Charakteristische mittlere Bindungslängen (pm) und -winkel in Verbindung 2a.

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 nehmen Werte zwischen 82 und 102 pm, die P—C—H-, Si—C—H- und H—C—H-Winkel zwischen 106 und 114°, 105 und 115° bzw. 105 und 120° an. Die mittleren Abstände und Winkel (M.W.) berechnen sich aus den Einzelwerten der jeweiligen Gruppe.

Bindungslängen								M.W.
P1—C1	187,3(2)	P1—C2	187,7(4)	P2—C1	191,2(3)	P2—C2	191,0(2)	189
P1—C3	183,5(3)	P2—C4	184,0(4)					184
C1—S1	182,4(3)	C1—S2	182,8(3)	C2—S3	182,7(2)	C2—S4	182,9(3)	183
S1—Si1	216,6(1)	S2—Si2	215,9(2)	S3—Si3	215,7(1)	S4—Si4	215,5(2)	216
Si1—C11	184,7(4)	Si1—C12	185,7(6)	S1—C13	185,6(6)	Si2—C21	186,1(4)	186
Si2—C22	185,9(3)	Si2—C23	185,6(4)	Si3—C31	185,5(5)	Si3—C32	185,2(7)	
Si3—C33	185,5(7)	Si4—C41	185,4(4)	Si4—C42	182,2(6)	Si4—C43	185,7(4)	
Bindungswinkel								
P1—C1—P2	90,3(3)	P1—C2—P2	90,2(3)	C1—P1—C2	86,7(3)	C1—P2—C2	84,7(3)	90/86
C1—P1—C3	107,2(4)	C2—P1—C3	107,5(3)	C1—P2—C4	102,7(3)	C2—P2—C4	102,7(3)	107/103
P1—C1—S1	114,8(4)	P1—C1—S2	114,3(4)	P1—C2—S3	114,8(3)	P1—C2—S4	114,2(3)	113
P2—C1—S1	108,8(3)	P2—C1—S2	112,7(3)	P2—C2—S3	112,6(3)	P2—C2—S4	109,1(3)	
S1—C1—S2	113,7(4)	S3—C2—S4	113,7(3)					114
C1—S1—Si1	107,2(4)	C1—S2—Si2	109,0(3)	C2—S3—Si3	109,0(2)	C2—S4—Si4	107,4(3)	108
S1—Si1—C11	114,0(4)	S1—Si1—C12	111,6(4)	S1—Si1—C13	101,8(4)	S2—Si2—C21	99,9(4)	109
S2—Si2—C22	112,8(4)	S2—Si2—C23	113,6(4)	S3—Si3—C31	100,3(3)	S3—Si3—C32	112,3(3)	
S3—Si3—C33	113,6(3)	S4—Si4—C41	111,7(3)	S4—Si4—C42	102,0(3)	S4—Si4—C43	114,0(3)	
C11—Si1—C12	109,4(4)	C11—Si1—C13	110,2(4)	C12—Si1—C13	109,6(5)	C21—Si2—C22	109,9(4)	110
C21—Si2—C23	111,2(5)	C22—Si2—C23	109,1(5)	C31—Si3—C32	110,3(4)	C31—Si3—C33	110,9(4)	
C32—Si3—C33	109,2(4)	C41—Si4—C42	109,3(4)	C41—S4—C43	109,6(3)	C42—Si4—C43	109,9(3)	

Tabelle 7 Einige charakteristische intramolekulare Kontaktabstände

Mit Ausnahme von S2—S3 enthält die Tabelle nur Abstände, die kleiner als die um 20 pm erhöhten Summen der van-der-Waals-Radien (Si 210; P 185; S 180; C 170; H 145; CH₃ 200 pm [17]) sind.

P1—P2	268	C1—C2	257	C3—S1	323	C3—S4	322	C4—S2	321
C4—S3	321	S1—S2	306	S3—S4	306	C1—Si1	322	C1—Si2	325
C2—Si3	325	C2—Si4	322	P1—C22	357	P1—C32	356	P2—C11	342
P2—C43	345	S1—C23	369	S2—C11	374	S3—C43	374	S4—C33	369
C12—C23	378	C33—C41	381	S1—S4	359	S2—S3	537		

Tabelle 8 Beschreibung der Molekülkonformation durch die Torsionswinkel Φ (°)

Das Vorzeichen des Winkels Φ (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 [18 h].

ϕ (C2—P1—C1—P2)	-21,5	ϕ (C1—P1—C2—P2)	+21,5	ϕ (C2—P2—C1—P1)	+21,2	ϕ (C1—P2—C2—P1)	-21,1
ϕ (C2—P1—C1—S1)	+89,4	ϕ (C1—P1—C2—S3)	+136,7	ϕ (C2—P2—C1—S1)	-95,3	ϕ (C1—P2—C2—S3)	-138,2
ϕ (C2—P1—C1—S2)	-136,6	ϕ (C1—P1—C2—S4)	-89,6	ϕ (C2—P2—C1—S2)	+137,7	ϕ (C1—P2—C2—S4)	+94,6
ϕ (C3—P1—C1—P2)	-128,9	ϕ (C3—P1—C2—P2)	+128,6	ϕ (C4—P2—C1—P1)	-80,7	ϕ (C4—P2—C2—P1)	+80,7
ϕ (C3—P1—C1—S1)	-17,9	ϕ (C3—P1—C2—S3)	-116,3	ϕ (C4—P2—C1—S1)	+162,9	ϕ (C4—P2—C2—S3)	-36,4
ϕ (C3—P1—C1—S2)	+116,0	ϕ (C3—P1—C2—S4)	+17,5	ϕ (C4—P2—C1—S2)	+35,9	ϕ (C4—P2—C2—S4)	-163,5
ϕ (Si1—S1—C1—P1)	-172,7	ϕ (Si2—S2—C1—P1)	-62,9	ϕ (Si3—S3—C2—P1)	+61,3	ϕ (Si4—S4—C2—P1)	+173,6
ϕ (Si1—S1—C1—P2)	-73,3	ϕ (Si2—S2—C1—P2)	-164,1	ϕ (Si3—S3—C2—P2)	+162,6	ϕ (Si4—S4—C2—P2)	+74,4
ϕ (Si1—S1—C1—S2)	+53,1	ϕ (Si2—S2—C1—S1)	+71,6	ϕ (Si3—S3—C2—S4)	-72,7	ϕ (Si4—S4—C2—S3)	-52,2
ϕ (C1—S1—Si1—C11)	+31,6	ϕ (C1—S2—Si2—C21)	-179,4	ϕ (C2—S3—Si3—C31)	+178,0	ϕ (C2—S4—Si4—C41)	+92,4
ϕ (C1—S1—Si1—C12)	-93,0	ϕ (C1—S2—Si2—C22)	+63,9	ϕ (C2—S3—Si3—C32)	-64,9	ϕ (C2—S4—Si4—C42)	-151,0
ϕ (C1—S1—Si1—C13)	+150,2	ϕ (C1—S2—Si2—C23)	-60,9	ϕ (C2—S3—Si3—C33)	+59,7	ϕ (C2—S4—Si4—C43)	-32,6

0° für ein planares System auf einen Mittelwert von $21,3^\circ$ (Tab. 8) vergrößert. Mit $153,0^\circ$ und $154,9^\circ$ sowie $18,4^\circ$ ähnliche Werte treten auch beim 2,4-Bis-(dimethylamino)-1,3-diphenyl-1,3-diphosphetan **6b** auf [11]. Wie die in Abb. 3

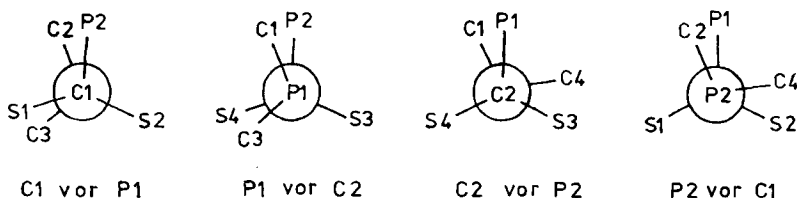


Abb. 3 NEWMAN-Projektionen entlang den endocyclischen P—C-Bindungen von Verbindung **2a** zur Verdeutlichung der gegenseitigen Anordnung von Substituenten am viergliedrigen Ring.

wiedergegebenen Newman-Projektionen veranschaulichen, nehmen infolge der Faltung die von den Ringatomen ausgehenden Bindungen statt der ekliptischen (synperiplanaren) nun die wesentlich günstigere synclinal [18 h] Anordnung ein. Gleichzeitig unterscheiden sich die S—S-Kontakte (Tab. 7) mit Werten von 359 pm für S1—S4 auf der „Unter-“ und von 537 pm für S2—S3 auf der „Oberseite“ des viergliedrigen Ringes (Abb. 1) außerordentlich stark voneinander; die nichtbindenden Abstände zwischen den Schwefelatomen S1 oder S4 und der Methylgruppe C3 sowie zwischen S2 oder S3 und C4 sind hingegen mit 321 bis 323 pm nahezu gleich groß. Auf die transannularen P...P- und C...C-Kontakte als begrenzende Faktoren wurde im Vergleich mit anderen Verbindungen (Tab. 1) bereits hingewiesen.

Unseres Erachtens liegt in der Reduktion der bei idealer C_1 -Symmetrie zu erwartenden, beträchtlichen sterischen Wechselwirkung zwischen den beiden Schwefelatomen, der Methylgruppe und dem freien Elektronenpaar am Phosphoratom jeweils ober- (S2, S3, C4, P1) und unterhalb (S1, S4, C3, P2) der Ringebene A (Tab. 9) ein weiterer Grund für die starke Ringfaltung. Unter weitgehendem Erhalt tetraedrischer Bindungsgeometrie weichen nämlich die Schwefelatome S2 und S3 einerseits sowie die Methylgruppe von C3 und das freie Elektronenpaar am Phosphoratom P2 andererseits durch pseudoäquatoriale Stellung den übrigen, jetzt pseudoaxial ständigen Ringsubstituenten aus. Das Molekül zeigt statt eines Inversionszentrums nur noch eine durch die Atome C3, P1, P2 und C4 führende, mit der Ausgleichsebene B. (Tab. 9) zusammenfallende Pseudo-Spiegelebene.

Die mittlere Abweichung der Atome P1, P2, C1 und C2 von der Ausgleichsebene A des gefalteten viergliedrigen Ringes (Tab. 9) beträgt $\pm 17,8$ pm; die Methylgruppen von C3 und C4 in pseudoäquatorialer und pseudoaxialer Stellung weisen Abstände von $-123,3$ und $+201,3$ pm zu dieser Ebene auf. Die unterschiedliche Besetzung der Ringpositionen gibt sich auch in den mit $+128,6^\circ$ und $+80,7^\circ$ beobachteten Torsionswinkeln $\varphi(C3-P1-C2-P2)$ und $\varphi(C4-P2-C2-P1)$ zu erkennen (Tab. 8, Abb. 3). Wie in allen bisher untersuchten Diphosphetanen [1] treten die größeren Ringinnenwinkel an den Kohlenstoffatomen auf. Da die P1—C $_n$ und P2—C $_n$ Bindungen ($n = 1$ oder 2) mit Mittelwerten von 187,5 und 191,1 pm deutlich voneinander abweichen, wird der Ring verzerrt, und der C1—P2—C2-Winkel verkleinert sich auf $84,7^\circ$ (Tab. 6).

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; ihre Abweichungen sind mit einem Stern (*) gekennzeichnet.

Ausgleichsebene A des viergliedrigen Ringes

P1	+18,1*	P2	+17,5*	C1	-17,8*	C2	-17,8*	C3	-123,3	C4	+201,3
----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------	----	--------

Ausgleichsebene B

P1	+0,2*	P2	+0,1*	C3	-0,1*	C4	-0,1*	C1	-128,5	C2	+128,9
S1	-179,6	S2	-268,3	S3	+269,0	S4	+179,6	Si1	-307,3	Si2	-374,5
Si3	+373,0	Si4	+308,9								

Ausgleichsebene C

C1	-4,0*	S1	+2,5*	S2	+1,8*	C2	-3,9*	S3	+2,9*	S4	+0,7*
P1	-134,5	P2	+133,7	C3	-255,1	C4	+147,6	Si1	+176,1	Si2	-185,8
Si3	-186,2	Si4	+171,1								

Ausgleichsebene D

C1	-0,2*	S2	+0,1*	C2	-0,2*	S3	+0,1*
----	-------	----	-------	----	-------	----	-------

Ausgleichsebene E

C1	-0,5*	S1	+0,3*	C2	+0,5*	S4	-0,3*
----	-------	----	-------	----	-------	----	-------

Winkel (°) zwischen den Flächennormalen einiger Ausgleichsebenen

A/B	90,1	A/C	88,5	B/C	90,1	D/E	175,1	A/D	88,4	A/E	86,6
-----	------	-----	------	-----	------	-----	-------	-----	------	-----	------

Erwartungsgemäß ließ sich das Vorliegen eines gefalteten Ringes in Lösung ¹H-NMR-spektroskopisch bisher nicht nachweisen. Selbst bei einer Meßfrequenz von 400 MHz und einer Meßtemperatur von -80°C bleiben sowohl die Trimethylsilylsulfano-Gruppen als auch die beiden Methylsubstituenten an den Phosphor-Atomen chemisch äquivalent.

Mit Mittelwerten von 183, 184 und 186 pm weichen die C—S-, die exocyclischen P—C- und die Si—C-Abstände nicht vom Standard ab. Die in den Trimethylsilylsulfanoresten angetroffenen S—Si-Bindungslängen betragen im Durchschnitt 216 pm und gleichen Werten um 219 bzw. 216 pm, wie sie von uns an den Verbindungen [Bis(trimethylsilylsulfano)methyliden]phenylphosphan **1b** [3] und 1,2-Di(*tert*-butyl)-3-dimethylamino-1-thio-4-trimethylsilylsulfano-12⁵, 22³-diphosphet-3-en **10** [12] bestimmt wurden. Auch Disilylsulfan [19] ordnet sich mit 214 pm hier ein. Etwas kürzere, vom Standardwert (214 pm) [20] teilweise nur geringfügig abweichende Abstände werden im 1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,6,8,9,10-hexathia-1,3,5,7-tetrasila-adamantan (213 pm) [21], 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triphenyl-1,3,5-trisila-2,4,6-trithiocyclohexan (214 pm) [22] und bei den Tetrathioorthosilicaten des Eisens [23] und Bariums [24] (210 bis 214 pm) beobachtet. Trotz unterschiedlicher Ausrichtung der Trimethylsilylsulfano-Gruppen (Abb. 1) sind die C—S—Si-Winkel mit 107° und 109° nahezu gleich und ähneln den an den oben genannten Phosphanen **1b** (111°) [3] und **10** (106,5°) [12] beobachteten Werten. Im Vergleich mit den zum Teil stark aufgeweiteten C—O—Si-Winkeln [25]

wird eine Annäherung an den Tetraederwinkel erkennbar, die als Auswirkung einer geringeren (d-p) π -Wechselwirkung, des gegenüber Si—O-längeren Si—S-Abstandes und der geringeren Bindungspolarität verstanden werden kann.

Im Gegensatz zu Ebene C (Tab. 9) weichen die Atome C1, S2, C2 und S3 sowie C1, S1, C2 und S4 nur geringfügig von den Ausgleichsebenen D und E ab. Bei einem Winkel von $175,1^\circ$ sind D und E schwach gegeneinander geneigt; auf der durch die vier Ringatome gelegten Ausgleichsebene A stehen sie mit $88,4^\circ$ und $86,6^\circ$ nahezu senkrecht. Die von den Siliciumatomen ausgehenden Si—C-Bindungen sind hinsichtlich des C_n —S-Vektors gestaffelt angeordnet (Tab. 8). Diese Konformation hat zur Folge, daß in jeder Trimethylsilylsulfanogruppe einer der S—Si—C-Winkel gegenüber den beiden anderen einen um mehr als 10° kleineren Wert annimmt (Tab. 6); er gehört zu der Methylgruppe, die zur C—S-Bindung antiperiplanar steht.

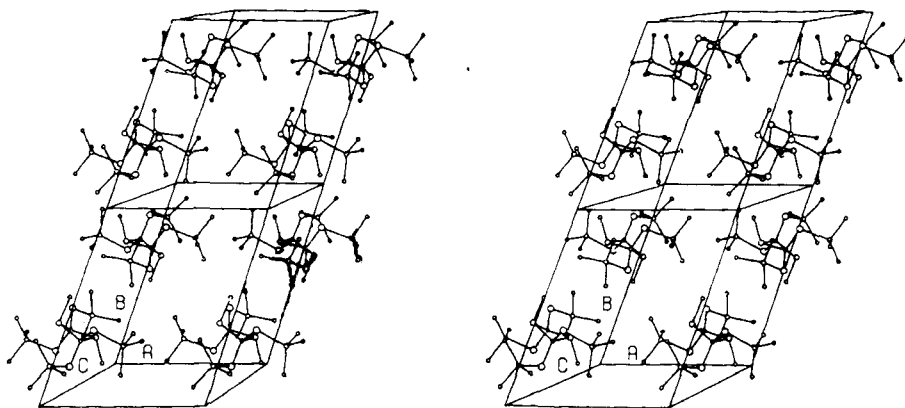


Abb. 4 Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle

Zur besseren Übersicht wurden zwei Elementarzellen und insgesamt acht Moleküle dargestellt; die Wasserstoffatome sind nicht wiedergegeben.

Abb. 4 zeigt die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle. Wie die Durchsicht der intermolekularen Kontakte ergibt, treten mit wenigen Ausnahmen nur Wechselwirkungen zwischen Methylgruppen auf. Die Werte wurden deshalb nicht in Tab. 7 übernommen.

Präparativer Teil

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Natrium in Gegenwart von Benzophenon vorge-trocknet und anschließend über Lithiumalanat destilliert oder mit Molekularsieben von Wasserspuren befreit; als Schutzgas diente Reinstargon. Positive δ -Werte geben chemische Verschiebungen zu tieferem Feld an.

Synthese von **2a**. 8,3 g (43,1 mmol) Methylbis(trimethylsilyl)phosphan in 20 ml 1,2-Dimethoxyethan werden bei -30°C langsam mit 3,4 g (44,7 mmol; 1,04fache Menge) Kohlenstoffdisulfid in 10 ml des gleichen Lösungsmittels versetzt. Danach erwärmt man den Ansatz langsam auf Zimmertemperatur, verfolgt den Reaktionsablauf NMR-spektroskopisch und destilliert nach 12 h unter Lichtausschluß alle bei $+20^\circ\text{C}$ flüchtigen Anteile im Vakuum ab. Der teilweise kristalline Rückstand wird aus Cyclopentan ($+20^\circ/-78^\circ\text{C}$) umkristallisiert. Ausbeute: 9,1 g (16,9 mmol); 79%.

Charakterisierung von **2a**. Schmp.: $+110^\circ\text{C}$ (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon); farblose, oxydationsempfindliche Kristalle.

Elementaranalyse: $C_{16}H_{42}P_2S_4Si_4$, P ber. 11,53 (gef. 11,3); S 23,88 (23,7); Si 20,92 (20,6)%. Molmasse, kryoskopisch in Benzol: ber. 537,05; gem. 535.

Charakteristische Massen aus dem Massenspektrum (Massenspektrometer CH7-A der Firma Varian MAT; Ionisierungsenergie 70 eV; Quelltemperatur 200°C): $C_{16}H_{42}P_2S_4Si_4$, M^+ 536,0717 (Diff. -0,5 ppm); M^+ 536,0 (13); $M^+/2$ 268,0 (30); 209,0 (11); $[(CH_3)_3Si]_2S-CH_3$ 163,0 (22); 117,0 (53); C_2H_3PS 91,0 (11); $(CH_3)_3Si$ 73,0 (100%).

IR-Spektrum {Nujol-Verreibung zwischen KBr-Platten; Angabe mit Nujol-Banden (N)}: 2920 vs (N), 2860 vs (N), 1460 s (N), 1400 m, 1370 s (N), 1260 (sh), 1245 vs, 1040 m, 840 vs, 770 w, 750 m, 720 m (N), 690 m, 670 vw, 630 s, 520 vw, 645 s (cm^{-1}).

NMR-Spektren²⁾. 1H (int. Stand. TMS): $(CH_3)_3Si$ $\delta = 0,54$; $^3J_{P-H} < 0,4$; CH_3 $\delta = 2,27$; $^2J_{P-H} = 7,0$ (Dublett). $^{13}C\{^1H\}$ (int. Stand. TMS): $(CH_3)_3Si$ $\delta = +3,1$; $^4J_{P-C} = 2,0$ (Triplet); CH_3 $\delta = +15,8$ (Zentrum des Multipletts eines ABX-Spektrums³⁾); $P-C-P$ $\delta = +36,4$; $^1J_{P-C} = 27,5$ (Triplet). $^{31}P\{^1H\}$ (ext. Stand. 85proz. H_3PO_4): $\delta = +106,4$. $^{29}Si\{^1H\}$ (int. Stand. TMS): $\delta = +16,2$ ppm; $^3J_{P-Si} < 0,5$ Hz. Die 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden bei +28°C an 1,2-Dimethoxyethan, die ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren bei -30°C an d_1 -Chloroform-Lösungen aufgenommen.

Die Berechnungen wurden am Rechenzentrum der Universität Marburg mit der Anlage Telefunken TR 440 durchgeführt. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die Bereitstellung von Personal- (G.U.) und Sachmitteln, der Bayer AG für Chemiekalienspenden.

Literatur

- [1] XXI. Mitteilung: BECKER, G.; BECKER, W.; MUNDT, O.: Phosphorus and Sulfur **14** (1983) 267; s. auch: BECKER, G.; BECKER, W.; UHL, G.; UHL, W.; WESSELY, H.-J.: Phosphorus and Sulfur **18** (1983) 7.
- [2] BECKER, G.; GRESSER, G.; UHL, W.: Z. anorg. allg. Chem. **463** (1980) 144.
- [3] BECKER, G.; MUNDT, O.; UHL, G.: Z. anorg. allg. Chem. **517** (1984) 89.
- [4] BECKER, G.; RÖSSLER, M.; UHL, W.: Z. anorg. allg. Chem. **473** (1981) 7.
- [5] BECKER, G.; UHL, W.: Z. anorg. allg. Chem. **475** (1981) 35.
- [6] BECKER, G.; BECKER, W.; EICHLER, G.; UHL, W.: in Vorbereitung.
- [7] BECKER, G.; EICHLER, G.; UHL, W.: unveröffentlicht.
- [8] BECKER, G.; BECKER, W.; BIRKHAHN, M.; EICHLER, G.; MASSA, W.; UHL, W.: unveröffentlicht.
- [9] BECKER, G.; MUNDT, O.: Z. anorg. allg. Chem. **462** (1980) 130.
- [10] BECKER, G.; UHL, W.; WESSELY, H.-J.: Z. anorg. allg. Chem. **479** (1981) 41; BECKER, G.; RIFFEL, H.; SIMON, A.; WESSELY, H.-J.: unveröffentlicht.
- [11] BECKER, G.; MASSA, W.; MUNDT, O.; SCHMIDT, R.: Z. anorg. allg. Chem. **485** (1982) 23.
- [12] BECKER, G.; BECKER, W.; UHL, G.: Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- [13] BECKER, G.; GUTEKUNST, G.: Z. anorg. allg. Chem. **470** (1980) 144.
- [14] BECKER, G.; GUTEKUNST, G.: Z. anorg. allg. Chem. **470** (1980) 157.
- [15] BECKER, G.; BECKER, W.; SIMON, B.: unveröffentlicht.
- [16] KITAIGORODSKII, A. I.: Organic Chemical Crystallography, Consultants Bureau, New York 1961.
- [17] HUBBEEY, J. E.: Inorganic Chemistry, 2 Aufl., S. 184, Harper and Row Publ., New York 1975.
- [18] a) IBERS, J. A.; HAMILTON, W. C. (Hrsg.): International Tables for X-Ray Crystallography, Bd. IV, S. 47ff., The Kynoch Press, Birmingham 1974; b) SCHMIDT, R.; BIRKHAHN, M.; MASSA, W.: STRUX, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Marburg 1980; c) MAIN, P.: MULTAN 80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data, York 1980; d) SHELDRICK, G. M.: SHELX 76

³⁾ Eine ohne Kenntnis des AB-Teils durchgeführte Simulation liefert folgende, auf ± 1 Hz genau bestimmte Kopplungskonstanten: $^1J_{P-C} = +40$, $^3J_{P-C-P-C} = -4$; $^2J_{P-P} = \pm 7$ Hz.

- Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976; e) CROMER, D. T.; MANN, J. B.: Acta Crystallogr. **A** **24** (1968) 321; f) CROMER, D. T.; LIBERMAN, D.: J. Chem. Phys. **53** (1970) 1891; g) HAMILTON, W. C.: Acta Crystallogr. **12** (1959) 609; 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.
- [19] ALMENNINGEN, A.; HEDBERG, K.; SEIP, R.: Acta Chem. Scand. **17** (1963) 2264; s. auch: SCHKLOWER, W. E.; STRUTSCHKOW, YU. T.; GUSELNIKOW, L. E.; WOLKOWA, W. W.; AWAKHYAN, W. G.: Z. anorg. allg. Chem. **501** (1983) 153.
- [20] LONSDALE, K.; MACGILLAVRY, C. H.; RIECK, G. D. (Hrsg.): International Tables for X-Ray Crystallography, Bd. III, S. 255ff., The Kynoch Press, Birmingham 1968.
- [21] BART, J. C. J.; DALY, J. J.: J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 2063.
- [22] PAZDERNIK, L.; BRISSE, F.; RIVEST, R.: Acta Crystallogr. **B** **33** (1977) 1780.
- [23] VINCENT, H.; BERTAUT, E. F.; BAUR, W. H.; SHANNON, R. D.: Acta Crystallogr. **B** **32** (1976) 1749.
- [24] LEMLEY, J. T.: Acta Crystallogr. **B** **30** (1974) 549.
- [25] VILKOV, L.; KHAIKIN, L. S.: Topics in Current Chemistry **53** (1975) 25; GLIDEWELL, C.: Inorg. Chim. Acta Rev. **7** (1973) 69.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Januar 1984.

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

Priv.-Doz. Dr. WERNER MASSA und Dipl. Chem. ROLAND E. SCHMIDT, Fachber. Chemie d. Univ., Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg