Z. anorg. allg. Chem. **519** (1984) 31–41 J. A. Barth, Leipzig

Acyl- und Alkylidenphosphane. XXV [1]

Molekül- und Kristallstruktur des 1,2-Di(*tert*-butyl)-3-dimethylamino-1-thio-4-trimethylsilylsulfano-1λ^5,2λ^3-diphosphet-3-ens

G. Becker*, W. Becker und G. Uhl

Marburg, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität

Professor Gerhard Fritz zum 65. Geburtstage am 14. Dezember 1984 gewidmet

Inhaltsübersicht. Die bei der Zersetzung von *tert*-Butyl(N,N-dimethylthiocarbamoyl)-trimethylsilylphosphan mit nahezu quantitativer Ausbeute gebildete Titelverbindung **1** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit {a = 1067,3(1); b = 1077,1(1); c = 1924,6(5) pm; Z = 4} bei +20°C. Nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse (R_G = 0,038) ordnen sich die beiden *tert*-Butylgruppen am vierfach (P1) und am dreifach koordinierten Phosphoratom (P2) trans zueinander an. Charakteristische Bindungslängen sind {endocycl.: P1–P2 221,9(1); P1–C4 177,7(3); P2–C3 185,1(4); C3–C4 136,0(5)} und {exocycl.: P1–S1 195,6(1); C3–N3 135,8(4); C4–S4 177,7(4); S4–Si4 216,1(2) pm}; die Ringinnenwinkel an den Atomen P1, P2, C3 und C4 betragen 79,0(1); 73,5(1); 105,0(3) und 102,2(3)°.

Acyl- and Alkylidenephosphines. XXV. Molecular and Crystal Structure of 1,2-Di(*tert*-butyl)-3-dimethylamino-1-thio-4-trimethylsilylsulfano-1λ^5, 2λ^3-diphosphet-3-ene

Abstract. The title compound **1** formed in a nearly quantitative yield by decomposition of *tert*-butyl(N,N-dimethylthiocarbamoyl)trimethylsilylphosphine, crystallizes in the orthorhombic space group $P2_12_12_1$ with {a = 1067.3(1); b = 1077.1(1); c = 1924.6(5) pm; Z = 4} at +20°C. An X-ray structure determination (R_G = 0.038) shows two *tert*-butyl groups at a four- (P1) and a three-coordinate phosphorus atom (P2) to be placed on different sides of the four membered ring. Characteristic bond lengths as well as the angles at the atoms P1, P2, C3, and C4 inside the ring have already been given above.

Einleitung

Nach den in der vorausgehenden Publikation [1] beschriebenen spektroskopischen Untersuchungen bildet sich bei der Zersetzung des *tert*-Butyl(N,N-dimethylthiocarbamoyl)trimethylsilylphosphans mit nahezu quantitativer Ausbeute 1,2-Di(*tert*-butyl)-3-dimethylamino-1-thio-4-trimethylsilylsulfano-1λ^5,2λ^3-diphosphet-3-en **1**. Zur endgültigen Absicherung der Konstitution haben wir eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Kristalldaten, Meßtechnik und Strukturbestimmung

Verb. 1 scheidet sich beim Umkristallisieren aus Cyclopentan in farblosen, wohlausgebildeten, vierkantigen Säulen ab. Buerger-Präzessionsaufnahmen zeigen die Symmetrie mmm und weisen mit

den systematischen Auslöschungen (h00: h = 2n+1; 0k0: k = 2n+1; 00l: l = 2n+1) eindeutig auf die Raumgruppe $P2_12_12_1$ hin. Tab. 1 enthält die bei +20°C mit den Θ-Werten von 25 Reflexen am Diffraktometer bestimmten und verfeinerten Gitterkonstanten [2c]. Angaben zur Größe des verwendeten Kristalls, zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung finden sich in Tab. 2. Nach mehrfacher Verfeinerung der Ortskoordinaten und isotropen Temperaturfaktoren aller schwereren Atome betrug der R-Wert 0,120; unter Berücksichtigung der Anisotropie fiel er auf 0,064. Einer in diesem Stadium gerechneten Differenz-Fouriersynthese konnten die Lagen aller Wasserstoffatome entnommen werden. Da sich aber die entsprechenden Parameter der Trimethylsilylsulfano-Gruppe nicht verfeinern ließen, wurden sie unter Vorgabe eines C—H-Abstandes von

Tabelle 1 Kristalldaten des 1,2-Di(*tert*-butyl)-3-dimethylamino-1-thio-4-trimethylsilylsulfano-$1\lambda^5,2\lambda^3$-diphosphet-3-ens **1**

Orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$; Z = 4; Raumerfüllung nach KITAIGORODSKII [2a] 71%[a]); Schmp. +135°C; Meßtemperatur +20°C

a = 1067,3(1); b = 1077,1(1); c = 1924,6(5) pm
$V = 2212{,}6 \cdot 10^{-30}\ m^3$; $d_{ber} = 1{,}1455\ g \cdot cm^{-3}$

[a]) Den Berechnungen liegen die mittleren Bindungslängen aus Tab. 5 und folgende Werte für die intermolekularen Radien zugrunde: Si 210; P 185; S 180; C 170; N 155; H 120 pm [2b]

Tabelle 2 Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung

Gerät	automatisch gesteuertes Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma Enraf-Nonius, Delft (NL)
Strahlung	MoKα; Graphitmonochromator
ungefähre Kristallabmessungen	0,45×0,45×0,9 mm; vierkantige Säule
Meßtemperatur und -bereich	+20°C; $4{,}0° \leqq 2\Theta \leqq 60°$; h: 0→15 k: 0→15, l: 0→27
Scanmodus und -breite[a])	ω-Scan; $(2{,}0 + 0{,}3 \cdot \tan\Theta)°$
obere Grenze der variablen Meßzeit	60 s pro Reflex
Intervall zwischen zwei Gruppen von je zwei Orientierungskontrollreflexen	200 Reflexe
Intensitätskontrolle	2 Reflexe bei einer Periode von 2 h
symmetrieunabhängige Reflexe	3621
Meßwerte mit $\{F_o \leqq 3\sigma(F_o)\}$, die nicht zur Verfeinerung verwendet wurden	1068
linearer Absorptionskoeffizient	$\mu = 4{,}23\ cm^{-1}$ [2e]; keine Absorptionskorrektur
Programmsysteme	CADLP [2d], MULTAN80 [2f], SHELX 76 [2g]
Atomformfaktoren	CROMER und MANN [2h]; CROMER und LIBERMAN [2i]

jeweils mehrere Verfeinerungszyklen im Block-Diagonalmatrix-Verfahren mit anschließenden Differenz-Fouriersynthesen; Minimalisierung der Funktion $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$

Gewichtsfunktion	$w = 1{,}78/[\sigma(F_o)]^2$
Konvergenz bei einem R_G-Wert[b]) von	0,038
Restelektronendichte	$0{,}4 \cdot 10^{30}\ e \cdot m^{-3}$

[a]) Messung des Untergrundes über einen zusätzlichen Bereich von je einem Viertel der Scanbreite vor und nach dem Reflex; [b]) $R_G = \{\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma(w \cdot F_o^2)\}^{1/2}$

104 pm, eines H—C—H-Winkels von 109,5° und einer gestaffelten Konformation neu berechnet und unter Beibehalt der so festgelegten Tetraedergeometrie der Methylgruppen dem Datensatz angepaßt. Die Verfeinerung der Strukturparameter konvergierte schließlich bei einem Gütefaktor R_G von 0,038; durch Berücksichtigung der anomalen Dispersion konnte keine Verbesserung dieses Wertes erreicht werden. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in Tab. 3 und 4 zusammengestellt. Den berechneten F_c-Werten liegen diese Daten sowie die Atomformfaktorkurven für die neutralen Atome [2h, 2i] zugrunde.

Tabelle 3 Ortskoordinaten und Parameter des Debye-Waller-Faktors B (10^{-20} m²) 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. 4 wurden nach HAMILTON [2j] in die isotropen Werte umgerechnet. Den Wasserstoffatomen der *tert*-Butyl-Substituenten an den Phosphoratomen P1 und P2 sowie der Dimethylamino- und der Trimethylsilylsulfano-Gruppe an den Kohlenstoffatomen C3 und C4 haben wir jeweils einen gemeinsamen B-Wert zugeordnet und verfeinert.

	x.10⁴	y.10⁴	z.10⁴	B
P1	7301,6(7)	805,0(9)	6062,3(4)	2,80(3)
S1	6922(1)	36(1)	5165,8(4)	4,58(5)
C11	8079(4)	2338(3)	5950(2)	3,5(2)
C12	8461(5)	2853(5)	6651(2)	4,8(2)
C13	9236(4)	2171(5)	5497(2)	5,2(2)
C14	7143(5)	3199(4)	5593(2)	5,3(2)
P2	5895,4(9)	1002,6(9)	6904,8(5)	3,20(4)
C21	4512(4)	-4(4)	6670(2)	4,1(2)
C22	4843(5)	-1353(4)	6545(3)	5,7(2)
C23	3565(4)	105(6)	7262(2)	6,5(3)
C24	3926(5)	576(6)	6024(3)	5,6(2)
C3	7139(3)	-28(3)	7246(1)	2,9(1)
N3	7123(3)	-505(3)	7899(1)	4,0(1)
C31	6161(5)	-167(6)	8397(2)	5,6(2)
C32	8073(6)	-1363(6)	8146(3)	5,9(3)
C4	8024(3)	-62(3)	6738(2)	3,0(1)
S4	9617(1)	-537(1)	6767,7(5)	3,99(4)
Si4	9795(1)	-2073(1)	6051,7(6)	4,75(6)
C41	8364(7)	-3007(6)	6060(4)	9,3(4)
C42	10161(8)	-1489(7)	5166(3)	8,7(4)
C43	11184(7)	-2934(7)	6384(3)	8,4(4)

	x.10³	y.10³	z.10³	B
H121	774(5)	289(5)	698(3)	5,4(4)
H122	879(4)	375(5)	661(2)	
H123	901(5)	230(4)	689(3)	
H131	986(5)	166(5)	570(2)	
H132	888(5)	189(5)	505(3)	
H133	957(5)	295(5)	541(3)	

	x.10³	y.10³	z.10³	B
H141	688(5)	286(5)	521(3)	5,4(4)
H142	755(4)	403(5)	547(2)	
H143	647(5)	340(5)	589(3)	
H221	411(6)	-180(5)	641(3)	6,8(5)
H222	526(5)	-162(5)	696(3)	
H223	546(6)	-146(5)	619(3)	
H231	383(5)	-40(5)	768(3)	
H232	283(5)	-19(5)	708(3)	
H233	335(6)	91(5)	737(3)	
H241	451(5)	57(5)	561(3)	
H242	311(6)	28(5)	592(3)	
H243	374(5)	147(5)	609(3)	
H311	559(6)	62(6)	824(3)	9,8(8)
H312	556(7)	-84(6)	845(3)	
H313	654(6)	2(6)	881(4)	
H321	835(7)	-190(7)	781(4)	
H322	767(7)	-181(7)	842(4)	
H323	870(7)	-97(7)	839(4)	
H411[a)]	836	-333	657	11,9(8)
H412	843	-376	572	
H413	754	-252	596	
H421	955	-84	495	
H422	1016	-229	487	
H423	1106	-112	518	
H431	1065	-324	681	
H432	1198	-248	656	
H433	1144	-370	608	

a) Die Ermittlung dieser Ortskoordinaten wird im Text erläutert.

Molekülstruktur

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die bereits aus spektroskopischen Daten abgeleitete Konstitution der hier untersuchten Verbindung. Abb. 1 zeigt ein Molekül in stereoskopischer Darstellung; es besitzt an den Phosphoratomen P1 und P2 R- bzw. S-Konfiguration.

Bei der Kennzeichnung der Atome wurden zunächst die Ringglieder vom vierfach koordinierten Phosphor- P1 an über P2 und C3 bis zum Ringkohlenstoffatom C4 fortlaufend numeriert. Da dieses Schema auch bei den übrigen Atomen beibehalten wurde, kann der auf das Elementsymbol folgenden

Tabelle 4 Daten zur Anisotropie der thermischen Schwingung mit Ausnahme der Wasserstoffatome. Von den Parametern U_{ij} (pm²) des Temperaturfaktors $\exp[-2\pi^2(U_{11}\cdot h^2\cdot a^{*2} + U_{22}\cdot k^2\cdot b^{*2} + \ldots + 2U_{23}\cdot k\cdot l\cdot b^*\cdot c^*)]$ sind die 10^{-2}fachen Werte aufgeführt.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
P1	3,99(5)	4,18(5)	2,50(3)	-0,15(4)	0,29(4)	0,10(4)
S1	6,94(7)	7,46(8)	2,98(4)	-0,36(7)	-0,20(5)	-1,12(5)
C11	4,8(2)	4,5(2)	4,1(2)	-0,6(2)	0,7(2)	1,2(2)
C12	7,0(3)	5,8(3)	5,6(3)	-1,5(3)	-0,1(2)	-0,3(2)
C13	5,5(3)	7,6(3)	6,5(3)	-1,3(3)	1,5(2)	1,6(2)
C14	7,1(3)	6,0(3)	7,2(3)	-0,5(3)	0,1(3)	1,8(2)
P2	4,43(5)	4,22(5)	3,49(4)	0,28(5)	1,07(4)	0,36(4)
C21	4,3(2)	6,8(3)	4,4(2)	-0,8(2)	0,0(2)	1,6(2)
C22	7,5(3)	6,0(3)	8,3(3)	-2,3(3)	-1,3(3)	0,9(3)
C23	4,4(2)	13,1(5)	7,0(3)	-0,8(3)	0,9(2)	2,6(3)
C24	5,3(3)	9,7(4)	6,2(3)	0,5(3)	-0,5(2)	2,4(3)
C3	4,8(2)	3,8(2)	2,7(1)	-0,8(2)	0,0(1)	0,0(1)
N3	5,5(2)	6,3(2)	3,2(1)	-0,6(2)	0,0(1)	1,1(1)
C31	6,3(3)	12,2(5)	2,8(2)	-1,0(3)	0,7(2)	1,0(3)
C32	9,0(4)	8,5(4)	4,8(2)	1,1(3)	-0,1(3)	2,4(3)
C4	4,1(2)	4,3(2)	3,1(1)	0,3(2)	0,0(1)	-0,1(2)
S4	4,66(5)	5,88(6)	4,61(5)	0,97(5)	-0,34(4)	-0,93(5)
Si4	6,64(8)	6,15(7)	5,27(6)	1,83(7)	-0,48(7)	-1,63(6)
C41	12,5(6)	8,1(4)	14,8(6)	-0,6(4)	-1,7(5)	-4,0(5)
C42	14,2(6)	12,9(5)	6,0(3)	4,8(5)	2,2(4)	-1,2(3)
C43	11,5(5)	11,3(5)	9,0(4)	6,5(4)	-2,8(4)	-4,0(4)

Ziffer entnommen werden, welche Ringposition der zugehörige Substituent besetzt. Bei den Methylgruppen unterscheiden sich Wasserstoff- und Kohlenstoffatome lediglich in einer zusätzlichen Laufzahl.

Bisher wurden nur wenige 1,2-Diphosphet-3-ene beschrieben. Nach MAHLER bildet sich das 1,2,3,4-Tetrakis(trifluormethyl)-Derivat **2** aus Tetrakis(trifluormethyl)tetraphosphetan oder Pentakis(trifluormethyl)pentaphospholan und Hexafluor-2-butin [3]. Auf analogem Weg erhielten ECKER und SCHMIDT 1,2,3,4-Tetraphenyl-1,2-diphosphet-3-en aus Pentaphenylpentaphospholan und Di-

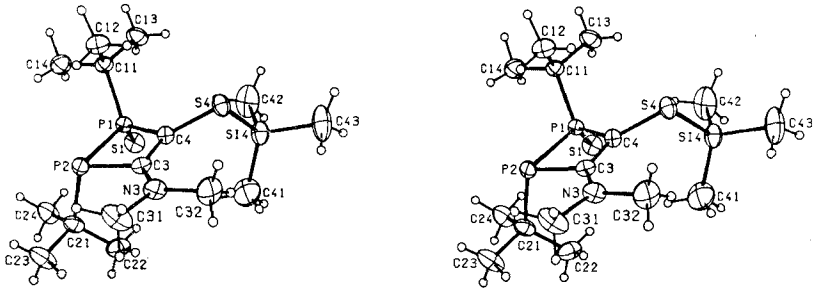
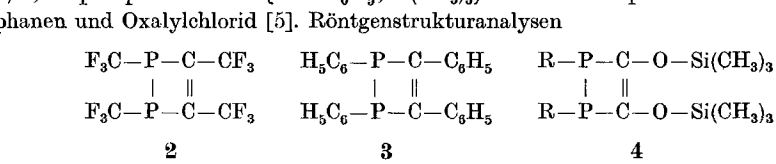


Abb. 1 Stereoskopische Darstellung eines 1,2-Di(*tert*-butyl)-3-dimethylamino-1-thio-4-trimethylsilylsulfano-1λ^5,2λ^3-diphosphet-3-en-Moleküls.
Die Zeichnung wurde mit dem Zeichenprogramm ORTEP [2k] erstellt. Die Schwingungsellipsoide geben 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Massenschwerpunkte wieder; der Radius der Wasserstoffatome beträgt willkürlich 10 pm.

phenylacetylen [4]. Der von uns beschriebenen Synthese von Verb. **1** [1] gleicht die von APPEL u. Mitarb. publizierte Darstellung des 1,2-Diphenyl- bzw. 1,2-Di(*tert*-butyl)-2,3-bis(trimethylsiloxy)-1,2-diphosphet-3-ens **4** {R = C_6H_5; $C(CH_3)_3$} aus den entsprechenden Bis(trimethylsilyl)-phosphanen und Oxalylchlorid [5]. Röntgenstrukturanalysen



2 **3** **4**

an diesen Verbindungen stehen aber noch aus, so daß sie nicht nur zur Diskussion der in Tab. 5 zusammengestellten Bindungslängen und -winkel herangezogen werden können.

Tabelle 5 Intramolekulare Bindungslängen (pm) und -winkel (°)
Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer der Koordinatenungenauigkeit (Tab. 3) auch den Fehlereinfluß der Gitterkonstanten (Tab. 1). Die beobachteten C—H-Abstände liegen zwischen 84 und 108 pm, die beobachteten H—C—H, C—C—H, Si—C—H und N—C—H-Winkel zwischen 90 und 122°. Die C—H-Abstände und H—C—H-Winkel in der Trimethylsilylgruppe wurden invariant gehalten (s. S. 32)

Bindungslängen							
P1-P2	221,9(1)	P1-S1	195,6(1)	P1-C4	177,7(3)	P2-C3	185,1(4)
C3-C4	136,0(5)	P1-C11	186,0(4)	P2-C21	188,7(4)	C3-N3	135,8(4)
C4-S4	177,7(4)	S4-Si4	216,1(2)				
C11-C12[a)]	151,5(6)	C11-C13	152,3(6)	C11-C14	152,6(6)	C21-C22	151,5(6)
C21-C23	152,7(6)	C21-C24	152,6(6)	N3-C31[a)]	145,1(6)	N3-C32	145,2(7)
Si4-C41[a)]	182,9(7)	Si4-C42	185,8(6)	Si4-C43	186,3(7)		
Bindungswinkel							
P2-P1-C4	79,0(1)	C3-P2-P1	73,5(1)	C4-C3-P2[b)]	105,0(3)	P1-C4-C3	102,2(3)[b)]
P2-P1-S1	123,0(1)	C4-P1-S1	120,9(2)	P2-P1-C11	107,5(2)	C4-P1-C11	111,0(2)
S1-P1-C11	111,4(2)						
C3-P2-C21	107,6(2)	P1-P2-C21	107,4(2)	C4-C3-N3	131,6(4)	P2-C3-N3	123,1(3)
P1-C4-S4	126,2(2)	C3-C4-S4	130,5(3)				
P1-C11-C12	110,0(3)	P1-C11-C13	108,9(3)	P1-C11-C14	107,5(3)	C12-C11-C13	109,6(4)
C13-C11-C14	110,2(4)	C14-C11-C12	110,8(4)	P2-C21-C22	114,0(3)	P2-C21-C23	107,2(3)
P2-C21-C24	106,3(3)	C22-C21-C23	110,3(4)	C23-C21-C24	107,8(4)	C24-C21-C22	111,0(4)
C3-N3-C31	121,7(4)[b)]	C3-N3-C32	122,4(4)	C31-N3-C32	115,9(4)	C4-S4-Si4	106,5(2)
S4-Si4-C41	110,0(3)	S4-Si4-C42	110,1(2)	S4-Si4-C43	103,4(2)	C41-Si4-C42	111,7(3)
C42-Si4-C43	108,5(3)	C43-Si4-C41	112,8(3)				

[a)] aus den Einzelwerten der jeweiligen Gruppe berechnete Mittelwerte: C-C 152,2; N-C 145,2; Si-C 185,0 pm; [b)] Winkelsumme an den Atomen C3, C4 und N3: 359,7°; 358,9° bzw. 360,0°.

Wie bei einer Reihe ähnlicher Verbindungen [6] zeigen auch im 1-Thio-1λ^5,2λ^3-diphosphet-3-en **1** das vierfach (P1) und das dreifach koordinierte Phosphoratom P2 unterschiedliche Abstände zu benachbarten Kohlenstoffatomen (Abb. 2). Mit Werten von 177,7 und 185,1 pm wird eine auffällig große Differenz von mehr als 7 pm zu den Ringatomen C3 und C4 beobachtet, während sie bei den *tert*-Butylgruppen mit Abständen von 186,0 und 188,7 pm für P1—C11 und P2—C21

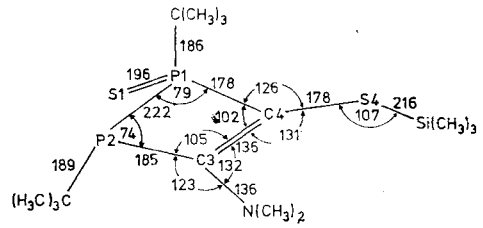
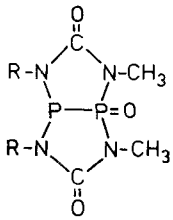
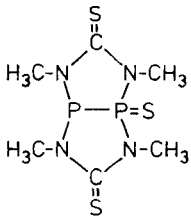


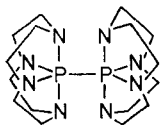
Abb. 2 Gerundete Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in Verb. **1**

lediglich 3 pm beträgt. Berücksichtigt man eine durch die sp^2-Hybridisierung der Kohlenstoffatome C3 und C4 hervorgerufene Verkürzung der endocyclischen P—C-Bindungen um annähernd 2 pm [7], so ergeben sich für ein $1\lambda^5,2\lambda^3$-Diphosphet-3-en Längen von 180 und 187 pm. Gegenüber dem letztgenannten Wert stark vergrößerte Abstände von 195 und 191 pm werden in den von uns untersuchten Verbindungen 1,2-Dibenzyl- [8] und 1,2-Di(*iso*-propyl)-3,4-diphenyl-3,4-bis(trimethylsiloxy)-1,2-diphosphetan {[9], s. auch [10—12]} angetroffen.

Die P1—S1-Bindungslänge reiht sich mit 195,6 pm im oberen Bereich der mit Werten zwischen 191 und 197 pm an Phosphorsulfiden [6, 13—15], Diphosphandisulfiden [16, 17] oder Diphosphanmonosulfiden [18] beobachteten Abstände ein. Aus verschiedenen Übersichtsartikeln oder Zusammenstellungen [19—21] geht hervor, daß sich mit Ausnahme einiger polycyclischer Verbindungen P—P-Abstände nahezu unabhängig von der Bindigkeit der beteiligten Phosphoratome im Bereich zwischen 215 und 228 pm mit einer Häufung der Werte um 222 pm ansiedeln. Auch ein Vergleich mit Diphosphortetraiodid [22] oder den erst in den letzten Jahren publizierten cyclischen Verbindungen **5** bis **7** [23, 18, 24] zeigt, daß sich der an Verb. **1** bestimmte Wert mit 222 pm gut einordnet.







5 [23] P—P: 217,2 R = p-CF_3—C_6H_4

6 [18] P—P: 219,1 P=S: 191,5

7 [24] P—P: 226,4

Die Länge der Bindungen C3—C4, C3—N3 und C4—S4 wurde zu 136,0; 135,8 und 177,7 pm bestimmt. Nach den Ergebnissen der Elektronenbeugung [25] und der Auswertung von IR-Daten [26] beträgt der C=C-Abstand im Ethylen 133,7 pm. Analoge Untersuchungen am Dimethylsulfid [27], verschiedenen Methylaminen [28] oder verwandten Verbindungen führen zu einem Standardwert für die C—S- und C—N-Bindung von 181 bzw. 147 pm, der sich bei Vorliegen eines sp^2-hybridisierten Kohlenstoffatoms auf 179 bzw. 145 pm verkürzt [7]. In

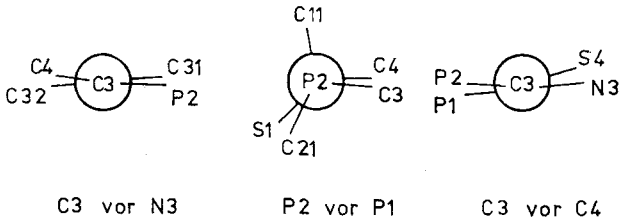


Abb. 3 Newman-Projektionen entlang den Bindungen C3—N3, P2—P1 und C3—C4

Tabelle 6 Entfernung (pm) der Atome von charakteristischen Ausgleichsebenen und Winkel zwischen den Flächennormalen
Die Ausgleichsebenen werden mit den Positionen der zuerst genannten Atome festgelegt; ihre Abweichungen sind mit einem (*) gekennzeichnet.

Ausgleichsebene A des viergliedrigen Ringes											
P1	+0,4*	P2	−0,4*	C3	+4,4*	C4	−4,5*	S1	+145,3	C11	−165,8
C21	+173,1	N3	+4,4	C31	−8,8	C32	+15,1	S4	−45,7		
Ausgleichsebene B am sp²-hybridisierten Kohlenstoffatom C3											
C3	+3,3*	P2	−0,1*	N3	−1,3*	C4	−1,2*	P1	+7,7	C31	−18,6
C32	+8,4										
Ausgleichsebene C am sp²-hybridisierten Kohlenstoffatom C4											
C4	+8,5*	C3	−3,2*	P1	−0,3*	S4	−0,6*	P2	−35,0	Si4	+190,5
Ausgleichsebene D am sp³-hybridisierten Stickstoffatom N3											
N3	+0,4*	C3	−0,2*	C31	−0,4*	C32	−0,4*	P2	+9,6	P1	−6,6
C4	−19,2	S4	−76,7								
Ausgleichsebene E, diagonal im viergliedrigen Ring											
P1	−2,6*	S1	+2,0*	C11	+15,1*	C3	−1,4*	N3	+7,3*	C12	+23,4
C13	+142,3	C14	−106,8	C31	−107,8	C32	+132,1				
Ausgleichsebene F, diagonal im viergliedrigen Ring											
P2	−1,1*	C21	−1,3*	C4	+8,1*	S4	−2,6*	C22	−21,4	C23	−112,1
C24	+132,2	Si4	+77,7	C41	+35,2	C42	+261,4	C43	−2,5		
Winkel zwischen den Flächennormalen einiger Ausgleichsebenen											
A/D	5,6°;	(P1—P2—C3)/(C3—C4—P1)	174,5°;	(C4—P1—P2)/(P2—C3—C4)	5,7°						

der hier untersuchten Verb. 1 liegen die Kohlenstoffatome C31 und C32 der Dimethylaminogruppe mit dem Stickstoffatom N3 in der Ebene des viergliedrigen Ringes, so daß sich die Flächennormalen der durch die Atome P1, P2, C3 und C4 sowie N3, C3, C31 und C32 definierten Ebenen A und D unter einem Winkel von 5,6° schneiden (Tab. 6). Die über die Winkelsumme von 360,0° (Tab. 5, Abb. 3) nachweisbare sp²-Hybridisierung des Stickstoffatoms N3 erfordert damit eine zusätzliche Korrektur des Vergleichswertes auf 143 pm. Die nun beobachtete Verkürzung der C3—N3-Bindungslänge auf einen Abstand von 135,8 pm, wie er ähnlich auch im Pyridin (134,0 pm, [29]) oder in den von uns untersuchten Verbindungen Methyl[N-phenyl, N-trimethylsilyl)thiocarbamoyl]trimethylsilylphosphan (136,6 pm, [30]) und *tert*-Butyl[(dimethylamino)methyliden]arsan (134,9 pm, [31]) nachgewiesen wurde, spricht für eine elektronische Wechselwirkung des

freien Elektronenpaares am Stickstoffatom mit dem π-System der C=C-Gruppe. Allerdings werden nicht die mit Werten um 133 pm kürzeren C—N-Abstände der Acylamide [32] mit stark konjugiertem N—C=O-System erreicht. Überraschenderweise stellt man nur eine geringfügige Verlängerung des C=C-Abstandes von 134 [25, 26] auf 136,0 pm fest. Da die Struktur einfacher Enamine wie etwa des Dimethylvinylamins [33] unseres Wissens bisher nicht untersucht wurde, können entsprechende Werte zum Vergleich nicht herangezogen werden.

Der C4—S2-Abstand weicht mit 177,7 pm nur geringfügig vom oben abgeleiteten Vergleichswert ab; eine etwas kürzere Bindungslänge von 174,8 pm wird im Methylvinylsulfan ([34], s. auch [35]) beobachtet. Der S4—Si4-Abstand ist mit 216,1 pm nur unwesentlich größer als der am Disilylsulfid [36] mit 213,6 pm bestimmte Wert. Die gegenüber der H_3Si-Gruppe voluminösere $(CH_3)_3Si$-Gruppe führt zu einer Aufweitung des Bindungswinkels am Schwefelatom auf 106,5°, so daß im Mittel ähnliche Werte wie beim 1,3-Dimethyl-2,2,4,4-tetrakis(trimethylsilylsulfano)-1,3-diphosphetan von 107° bis 109° [12] angetroffen werden; beim Dimethyl- und Disilylsulfid sind jedoch die Winkel mit 98,9° [27] und 97,4° [36] wesentlich kleiner. Die Si—C-, N—C- und C—C-Abstände in den Substituenten unterscheiden sich nicht von Literaturwerten [29].

Da die Abstände der sich diagonal gegenüberliegenden Atome P1 und C3 bzw. P2 und C4 auf das 0,67- bzw. 0,70fache der Summe der van-der-Waals-Radien (Tab. 7) verkürzt sind, müßte der viergliedrige Ring gespannt sein. Die von 1,2- und 1,3-Diphosphetanen bekannte starke Verlängerung der endocyclischen P—C-Bindungen [9—12] wird aber nicht beobachtet. Unseres Erachtens läßt sich dieser Befund auf das Fehlen sterischer Wechselwirkungen zwischen den einander benachbarten Atomen C11 und S4, S1 und S4 bzw. C21 und N3 zurückführen, die zwischen den zum Ring transständigen (*tert*-Butyl)-Gruppen an P1 und P2 und dem von der C3—C4-Doppelbindung wegweisenden Trimethylsilylsulfano- bzw. Dimethylamino-Substituenten (Abb. 1) nicht auftreten können. Lediglich ein zu 325 pm (Tab. 7) bestimmter Kontakt läßt sich zwischen den Atomen C32 und S4 nachweisen. Der Ring ist nahezu eben; die Flächennormalen der durch die Atome P1, P2, C3 und C3, C4, P1 bzw.

Tabelle 7 Charakteristische intra- und intermolekulare Kontaktabstände
Die Tabelle enthält Abstände (pm), die kürzer als die um 20 pm erhöhten Summen der van-der-Waals-Radien (Si 210; P 185; S 180; C 170; H 120; CH_3 200 pm [2b]) sind. In b) gehört das jeweils zuerst genannte Atom zur asymmetrischen Einheit; das zweite wurde durch die angegebene Symmetrieoperation erzeugt.

a) intramolekular

P1—C3	245	P2—C4	257	P1—C12	277	P2—C22	286	P2—C31	315
C4—C32	305	C32—S4	325	C4—C41	345	P1—H121	289	P1—H123	291
P2—H222	291	P2—H311	263	C4—H321	288	S4—H321	283	C4—H413	309

b) intermolekular

$-x+2; y+1/2; z+3/2$		$-x+1; y-1/2; -z+3/2$		$x+1/2; -y-1/2; z+1$		$x+1; y; z$	
C31—H433	317	C23—H121	313	H422—H223	245	H432—H221	240

$x+1/2; -y+1/2; -z+1$		$x-1/2; -y-1/2; -z+1$		$-x+3/2; -y; z-1/2$	
C13—H141	313	C22—H422	310	S1—H313	308
H133—H241	252	S1—H433	285		

durch C4, P1, P2 und P2, C3, C4 definierten Ebenen schneiden sich unter einem Winkel von 174,5 bzw. 5,7° (Tab. 6). Hierdurch werden alle Torsionswinkel im Ring kleiner als 5° (Tab. 8, Abb. 3), so daß die Pitzer-Spannung [37] voll wirksam werden müßte.

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 [21].

Φ(C4—P1—P2—C3)	−3,0	Φ(C4—P1—P2—C21)	−106,8
Φ(C11—P1—P2—C3)	−111,8	Φ(C11—P1—P2—C21)	+144,5
Φ(S1—P1—P2—C3)	+116,8	Φ(S1—P1—P2—C21)	+13,0
Φ(C4—P1—C11—C14)	−157,9	Φ(P2—P1—C11—C13)	+167,4
Φ(S1—P1—C11—C12)	−175,0	Φ(P1—P2—C21—C23)	+178,3
Φ(C3—P2—C21—C22)	−21,8		
Φ(P1—P2—C3—C4)	+4,0	Φ(P1—P2—C3—N3)	+178,8
Φ(C21—P2—C3—C4)	+107,6	Φ(C21—P2—C3—N3)	−77,7
Φ(P2—C3—N3—C31)	−4,4	Φ(P2—C3—N3—C32)	+176,8
Φ(C4—C3—N3—C31)	+168,9	Φ(C4—C3—N3—C32)	−10,0
Φ(P2—C3—C4—P1)	−5,0	Φ(P2—C3—C4—S4)	+163,0
Φ(N3—C3—C4—P1)	−179,1	Φ(N3—C3—C4—S4)	−11,2
Φ(C3—C4—S4—Si4)	+119,2	Φ(P1—C4—S4—Si4)	−75,5
Φ(C4—S4—Si4—C43)	−155,8		
Φ(C3—C4—P1—P2)	+4,1	Φ(C3—C4—P1—C11)	+108,8
Φ(C3—C4—P1—S1)	−118,0	Φ(S4—C4—P1—P2)	−164,6
Φ(S4—C4—P1—C11)	−59,8	Φ(S4—C4—P1—S1)	+73,4
Φ(C3—P1—C11—C12)	−1,9	Φ(C4—P2—C21—C22)	+10,5
Φ(P2—C4—S4—Si4)	−179,9		

Geringfügige Unterschiede in den Winkeln an den Kohlenstoffatomen C11 und C21 (Tab. 5) können mit der Anordnung der Methylgruppen von C12 und C22 ober- und unterhalb der Ringebene (Abb. 1) erklärt werden. Auf Grund ähnlicher Kontakte weichen auch die Winkel C3—N3—C31, C3—N3—C32 und C31—N3—C32 mit 121,7; 122,4 und 115,9° beträchtlich voneinander ab. In nicht zu fassender Weise dürften intermolekulare Wechselwirkungen Unterschiede in den Winkeln am Siliciumatom Si4 bewirken.

Kristallstruktur

Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle enthält ein chirales Molekül; die Symmetrieoperationen der Raumgruppe erzeugen hieraus insgesamt vier (Abb. 4). Alle Moleküle besitzen die gleiche Konfiguration an den Phosphoratomen P1 und P2. Durch die voluminösen *tert*-Butyl-, Trimethylsilyl- und Dimethylamino-Gruppen treten kurze intermolekulare Kontakte ohne die Beteiligung von Methylgruppen nicht auf. So findet man bei den längs [100] und [010] angeordneten Molekülen nur Methyl-Methyl-Kontakte; in Richtung [001] und [00$\bar{1}$] ragt das Schwefelatom S1 in die von zwei benachbarten Molekülen gebildete Lücke.

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- (W. B. und G. U.) und Sachmitteln, der Bayer AG, 509 Leverkusen, für Chemikalienspenden sowie Herrn Privatdozenten Dr. W. MASSA vom Fachbereich Chemie der Universität Marburg für seine Hilfe bei der Sammlung des Datensatzes.

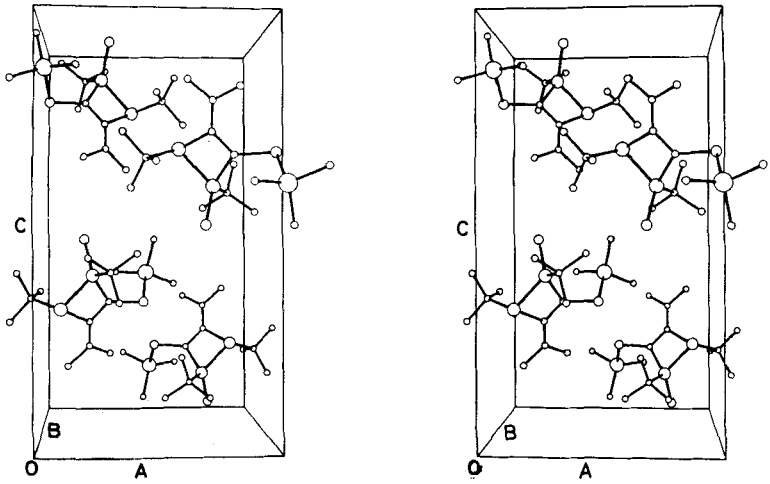


Abb. 4 Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle.
Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome nicht eingezeichnet.

Literatur

[1] XXIV. Mitteilung: Becker, G.; Becker, W.; Uhl, G.: Z. anorg. allg. Chem. **518** (1984) 21.

[2] a) Kitaigorodskii, A. I.: Organic Chemical Crystallography, Consultants Bureau, New York 1961; b) Huheey, J. E.: Inorganic Chemistry, 3. Aufl., S. 258, Harper and Row Publ., New York 1983; c) Stewart, J. M.; Kundel, F. A.; Baldwin, J. C.: The X-Ray system of crystallographic computer programs. Computer Science Center, University of Maryland, Maryland (1976). Unterprogramm PARAM; d) Müller, U.; Schmidt, R. E.; Massa, W.: CADLP, Programm zur LP-Korrektur von Diffraktometerdaten, Marburg 1979; e) Ibers, J. A.; Hamilton, W. C. (Hrsgg.): International Tables for X-Ray Crystallography, Bd. IV, S. 47ff., The Kynoch Press, Birmingham 1974; f) Main, P.: MULTAN 80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data, York 1980; g) Sheldrick, G. M.: SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976; h) Cromer, D. T.; Mann, J. B.: Acta Crystallogr. **A 24** (1968) 321; i) Cromer, D. T.; Liberman, D.: J. Chem. Phys. **53** (1970) 1891; j) Hamilton, W. C.: Acta Crystallogr. **12** (1959) 609; k) Johnson, C. K.: ORTEP, A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structures Illustrations, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965; l) Cahn, R. S.; Ingold, C.; Prelog, V.: Angew. Chem. **78** (1966) 413.

[3] Mahler, W.: J. Amer. Chem. Soc. **86** (1964) 2306.

[4] Ecker, A.; Schmidt, U.: Chem. Ber. **106** (1973) 1453.

[5] Appel, R.; Barth, V.: Tetrahedron Lett. **21** (1980) 1923.

[6] Corbridge, D. E. C.: The Structural Chemistry of Phosphorus, S. 228f. bzw. S. 393f., Elsevier Scient. Publ. Comp., Amsterdam 1974.

[7] Cotton, F. A.; Wilkinson, G.: Anorganische Chemie, 1. dtsch. Aufl., S. 98, Verlag Chemie, Weinheim 1967; s. auch: Pauling, L.: Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., S. 227, Verlag Chemie, Weinheim 1962.

[8] Becker, G.; Massa, W.; Schmidt, R. E.; Uhl, W.: unveröffentlicht.

[9] Becker, G.; Becker, W.; Eichler, G.; Uhl, W.: unveröffentlicht.

[10] Becker, G.; Becker, W.; Mundt, O.: Phosphorus and Sulfur **14** (1983) 267.

[11] Becker, G.; Becker, W.; Uhl, G.; Uhl, W.; Wessely, H.-J.: Phosphorus and Sulfur **18** (1983) 7.

[12] Becker, G.; Massa, W.; Schmidt, R. E.; Uhl, G.: Z. anorg. allg. Chem. **517** (1984) 75.

[13] SECRIST, J. H.; BROCKWAY, L. O.: J. Amer. Chem. Soc. **66** (1944) 1941.
[14] MAIER, L. in KOSOLAPOFF, G. M.; MAIER, L. (Hrsgg.): Organic Phosphorus Chemistry, Bd. 4, S. 1ff., Wiley-Interscience, New York 1972.
[15] HOFFMAN, H.; BECKE-GOEHRING, M.: Topics in Phosphorus Chemistry **8** (1976) 193 und dort zitierte Literatur.
[16] TROY, D.; GALY, J.; LEGROS, J. P.: Acta Crystallogr. **B 36** (1980) 398 und dort zitierte Literatur; TROY, D.; LEGROS, J. P.; MCQUILLAN, G. P.: Inorg. Chim. Acta **58** (1982) 217.
[17] BLAKE, A. J.; HOWIE, R. A.; MCQUILLAN, G. P.: Acta Crystallogr. **B 37** (1981) 966.
[18] KLEEMANN, S.; FLUCK, E.; SCHWARZ, W.: Z. anorg. allg. Chem. **475** (1981) 137.
[19] COWLEY, A. H.: Chem. Rev. **65** (1965) 617.
[20] MAIER, L.: Fortschr. Chem. Forsch. 8 (1967) 1; vgl. auch: COWLEY, A. H.; PINNELL, R. P.: Topics in Phosphorus Chemistry **4** (1967) 1.
[21] MAIER, L. in KOSOLAPOFF, G. M.; MAIER, L. (Hrsgg.): Organic Phosphorus Chemistry, Bd. 1, S. 383ff., Wiley-Interscience, New York 1972.
[22] LEUNG, Y. E.; WASER, J.: J. Phys. Chem. **60** (1956) 539.
[23] ROESKY, H. W.; ZAMANKHAN, H.; SHELDRICK, W. S.; COWLEY, A. H.; MEHROTRA, S. K.: Inorg. Chem. **20** (1981) 2910.
[24] RICHMAN, J. E.; DAY, R. O.; HOLMES, R. R.: Inorg. Chem. **20** (1981) 3378.
[25] BARTELL, L. S.; BONHAM, R. A.: J. Chem. Phys. **27** (1957) 1414.
[26] ALLEN, H. C. jr.; PLYLER, E. K.: J. Amer. Chem. Soc. **80** (1958) 2673.
[27] PIERCE, L.; HAYASHI, M.: J. Chem. Phys. **35** (1961) 479.
[28] LIDE, D. R. jr.; MANN, D. E.: J. Chem. Phys. **28** (1958) 572; L. RIDE, D. R. jr.: J. Chem. Phys. **27** (1957) 343.
[29] Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, The Chemical Society, Special Publication Nr. 18, London 1965.
[30] BECKER, G.; MASSA, W.; SCHMIDT, R. E.; UHL, G.: Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
[31] BECKER, G.; MÜNCH, A.; RIFFEL, H.; SIMON, A.; WESSELY, H.-J.: unveröffentlicht.
[32] DRÜCK, U.; BECKER, W.; BECKER, G.: Z. Kristallogr. **167** (1984) 131.
[33] CHANG, P. L.-F.; DITTMER, D. C.: J. Org. Chem. **34** (1969) 2791.
[34] SAMDAL, S.; SEIP, H. M.: Acta Chem. Scand. **25** (1971) 1903.
[35] YALYMOVA, S. V.; SAMITOV, Y. Y.; AGISHEV, A. SH.: Zh. Strukt. Khim. **16** (1975) 991.
[36] ALMENNINGEN, A.; HEDBERG, K.; SEIP, R.: Acta Chem. Scand. **17** (1963) 2264.
[37] MORIARTY, R. M.: Topics Stereochem. 8 (1974) 271.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. März 1984.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. GERD BECKER, Dipl.-Chem. WINFRIED BECKER u. Dr. GUDRUN UHL, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ., Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80 (Vaihingen)