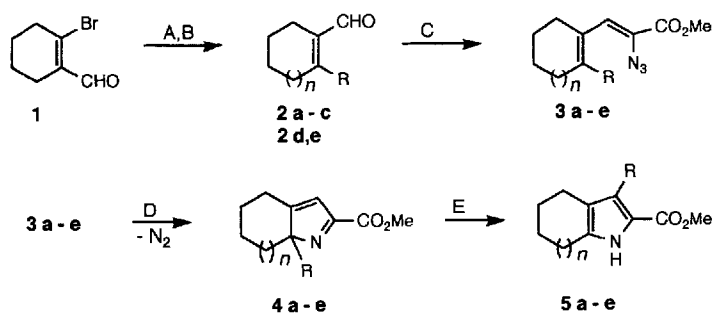


et al.<sup>[6]</sup> und Formylierung mit Dimethylformamid (DMF). Die funktionalisierten Aldehyde **2d, e** wurden aus 1-Phenylcyclohexen bzw. -cyclopenten durch Formylierung nach Vilsmeier mit POCl<sub>3</sub>/*N*-Methylformanilid<sup>[7]</sup> erhalten. Die  $\alpha$ -Azidoacrylsäuremethylester **3a–e** wurden durch Kondensation von **2a–e** mit Azidoessigsäuremethylester in Gegenwart von Natriummethanolat in Methanol (C) nach der Vorschrift von Knittel zur Gewinnung von  $\alpha$ -Azidozimtsäuremethylestern<sup>[8]</sup> hergestellt. Diese Kondensation gelingt nicht, wenn der Substituent R in **2** zur Bildung eines konjugierten Enolats aus dem Aldehyd Anlaß gegeben kann (z.B. R = Methyl).

Die Thermolyse der Vinylazide **3** in Lösung bei 80 °C (40 min in Cyclohexan, Xylol oder DMF) liefert unter N<sub>2</sub>-Abspaltung in quantitativer Ausbeute die substituierten Cycloalkano-2*H*-pyrrole **4**. Die Cyclisierungsprodukte **4a–c** sind bis 130 °C stabil, **4d, e** sogar bis 190 °C. Erst in siedendem Xylol (140 °C, 4 h; **4a–c**) bzw. in Tetralin (200 °C, 2 h; **4d, e**) findet eine langsame Umlagerung zu den substituierten 1*H*-Pyrrolen **5** statt (Schema 1).



**a:** R = CH=CH<sub>2</sub>; n = 1; **b:** R = CH=CHPh; n = 1;  
**c:** R = CH=CH-CH=CHPh; n = 1; **d:** R = Ph; n = 1; **e:** R = Ph; n = 0

Schema 1. Synthese der substituierten 2*H*- und 1*H*-Pyrrole **4** bzw. **5**. Reaktionsbedingungen: A: (EtO)<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>R<sup>1</sup>/NaH oder Ph<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub>, THF, Raumtemperatur, 70–85%; B: 1. 2 Äquiv. *t*BuLi, THF, –78 °C, 2. DMF, –78 °C → Raumtemperatur, 80–85%; C: N<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me, NaOMe, MeOH, 0 °C → Raumtemperatur, 40–60%; D: Cyclohexan oder Xylol oder DMF, 80 °C, 40 min, quantitativ; E: für **4a–c**: Xylol (oder DMF) Erhitzen unter Rückfluß, 140 °C, 4 h, 95%; für **4d, e**: Tetralin, 200 °C, 2 h, 95%.

Bei der Thermolyse von Vinylaziden entstehen durch Abspaltung von Stickstoff Vinylnitrene als reaktive Zwischenstufen<sup>[1–3]</sup>. Bei der hier beschriebenen Reaktion hat weder das Vinylazid noch das Vinylnitren mit dem ungesättigten Substituenten R in **3a–c** reagiert; obwohl dies nach der Reaktion von  $\alpha$ -Azidozimtsäureestern mit *ortho*-ständiger, ungesättigter Seitenkette erwartet worden war<sup>[2,4]</sup>. Die Produkte einer 1,7-Elektrocyclisierung unter Einbeziehung des Alkenyl- oder des Phenyl-Substituenten sind nicht nachweisbar. Die ausschließliche Bildung der Cyclisierungsprodukte **4** läßt sich durch die quantitative 1,5-Elektrocyclisierung eines Dienylnitrens erklären. Die Cyclisierung zum fünfgliedrigen Ringsystem verläuft offenbar wesentlich schneller als die Reaktion mit der ungesättigten Seitenkette. Umgekehrt ist es bei den entsprechenden Azidozimtsäureestern, deren Elektrocyclisierung zu Indolen führen würde<sup>[1,2]</sup>.

Die anellierte 2*H*-Pyrrole **4** lagern sich erst bei höherer Temperatur, vermutlich durch eine zweimalige 1,5-Verschiebung des Substituenten R, zu den anelierten 1*H*-Pyrrolen **5** um. Die erste 1,5-Verschiebung dürfte zu den entsprechenden 3-substituierten 3*H*-Pyrrolen führen, und erst eine zweite 1,5-Verschiebung von R und anschließende 1,3-H-Wanderung unter Aromatisierung zu **5** verlaufen. Dies mag der Grund für die thermische Stabilität der Produkte **4** sein.

Es ist bemerkenswert, daß für jedes der aliphatischen Ringprotonen von **4a–d** im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz) ein deutlich getrenntes Signal erkennbar ist. Die aus den spektroskopischen Daten abgeleitete Konstitution der Umlagerungsprodukte **5** konnte für **5b** durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden<sup>[9]</sup>.

Bisher waren 2*H*-Pyrrole nur begrenzt zugänglich<sup>[3a]</sup>. Die hier beschriebene quantitative Bildung von anelierten 2*H*-Pyrrolen eröffnet einen guten Syntheseweg zu dieser Substanzklasse und zu den isomeren 1*H*-Pyrrolen.

## Experimentelles

Allgemeine Thermolysevorschrift: Eine 0.05 M Lösung von **3** oder **4** wird erhitzt (Lösungsmittel, Temperatur und Zeit siehe Schema 1). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird der Rückstand durch Flash-Chromatographie gereinigt (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat 9:1 bis 2:1).

<sup>1</sup>H-NMR-Daten von **4a**: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 0.94 (dt, *J* = 3.9 Hz, 13.2 Hz, 1H); 1.11 (qt, *J* = 4.4 Hz, 13 Hz, 1H); 1.59 (qt, *J* = 3.5 Hz, 13.4 Hz, 1H); 1.80 (m, 1H); 2.06 (m, 1H); 2.33 (td, *J* = 1.7 Hz, 5.7 Hz, 13.1 Hz, 1H); 4-H: 2.68 (m, 1H); 2.84 (m, 1H); 3.92 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>); 5.00 (d, *J* = 17.5 Hz, 1H; *trans*-H von Vinyl-CH<sub>2</sub>); 5.13 (d, *J* = 10.3 Hz, 1H; *cis*-H von Vinyl-CH<sub>2</sub>); 5.91 (dd, *J* = 17.5 Hz, 10.3 Hz, 1H; Vinyl-H); 6.49 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H; 3-H).

Eingegangen am 2. Februar 1993 [Z 5845]

- [1] a) A. Hassner in *Azides and Nitrenes* (Hrsg.: E. F. V. Scriven), Academic Press, Orlando, FL, USA, **1984**, S. 35–94; b) E. F. V. Scriven, K. Turnbull, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 297.
- [2] C. J. Moody in *Studies in Natural Products Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: A. U. Rahman), Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 163–185.
- [3] a) K. Isomura, M. Okada, H. Taniguchi, *Chem. Lett.* **1972**, 629; b) H. Hemetsberger, I. Spira, W. Schoenfelder, *J. Chem. Res. (S)* **1977**, 247; c) K. Friedrich, G. Bocck, H. Fritz, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3327; d) C. J. Moody, C. W. Rees, J. A. R. Rodrigues, S. C. Tsoi, *J. Chem. Res. (S)* **1985**, 238; e) M. P. Sammes in *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 48 (1) Pyrroles* (Hrsg.: R. A. Jones), Wiley, New York, **1990**, S. 619–620.
- [4] a) C. Vogel, P. Delavie, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 1789; b) C. Vogel, P. Delavie, P. G. Jones, D. Döring, *ibid.* **1991**, 32, 1409.
- [5] Z. Arnold, A. Holy, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1961**, 26, 3059–3073.
- [6] H. Neumann, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2785.
- [7] *Organikum*, 18. Aufl., Dtsch. Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1990**, S. 327–329.
- [8] D. Knittel, *Synthesis* **1985**, 186.
- [9] Kristallographische Daten für 3- $\beta$ -Styryl-4,5,6,7-tetrahydro-1*H*-indol-2-carbonsäuremethylester **5b**: Monoklin, Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c*, *a* = 1069.2(4), *b* = 1466.1(3), *c* = 1924.5(6) pm,  $\beta$  = 97.35(3)°, *V* = 2.992 nm<sup>3</sup>, *Z* = 8 (zwei unabhängige Moleküle). Datensammlung: farbloses Prisma 0.4 × 0.3 × 0.2 mm, *T* = –130 °C, MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  = 71.073 pm,  $2\theta_{\max}$  = 50°), Stoe-AD4-Diffraktometer, 12049 Reflexe. Strukturverfeinerung: Programmsystem Siemens SHELXTL PLUS, anisotrop auf F, H-Atome mit Riding-Modell, *wR* = 0.075 für 2730 Reflexe > 3 $\sigma$ (*F*). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57154, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Ylid-substituierte Thioxophosphane und Dithioxophosphane\*\*

Von Georg Jochem, Heinrich Nöth und Alfred Schmidpeter\*

Chalcogenophosphane RP=Y (Y = O, S, Se) sind äußerst reaktiv; bislang ist keine einzige bei Raumtemperatur stabile Verbindung dieses Typs bekannt<sup>[1,2a,3]</sup>. Halogenothioxophosphane **1**, R = F, Cl, Br ließen sich in der Gasphase und in Argonmatrices nachweisen und untersuchen<sup>[1b]</sup>. Andere Thioxophosphane, z.B. mit R = Me, Et, *n*Bu, Ph, NMe<sub>2</sub>,

\* Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. G. Jochem, Prof. Dr. H. Nöth  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Meiserstraße 1, D-80333 München  
 Telefax: Int. + 89/5902-578

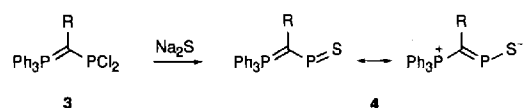
\*\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

$\text{OCH}_2\text{CCl}_3$ ,  $\text{OPh}$  konnten erzeugt, aber nur indirekt in Form von Addukten und Cycloaddukten sowie koordiniert an Metallkomplexfragmente nachgewiesen werden<sup>[1b]</sup>. Auch mit dem in vielen Fällen erfolgreich zur kinetischen Stabilisierung von Verbindungen mit niedrigkoordinierten Hauptgruppenelementen verwendeten 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Gruppe als Substituent R wurden in vier(!) unabhängigen Versuchen statt **1** nur das Cyclotrimer **2** sowie Disproportionsprodukte erhalten<sup>[2]</sup>. Thioxophosphane mit einem Ylid-Substituenten R erweisen sich nun als isolierbare und beständige Verbindungen.



Dichlor[organo(triphenylphosphonio)methanidyl]phosphane **3**,  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ <sup>[4]</sup> reagieren mit Natriumsulfid in THF glatt zu den Ylid-substituierten Thioxophosphanen **4a, b**, die als orangerote Kristalle isoliert werden können (Schema 1). Die Arylderivate **4c, d** entstehen auf gleiche Weise, sind aber in Lösung nicht beständig, und die Reaktion verläuft nicht einheitlich. Analog lassen sich auch Selenoxophosphane  $\text{RP}=\text{Se}$  aus **3** und  $\text{Na}_2\text{Se}$  darstellen<sup>[5]</sup>.

Die Thioxophosphane **4** werden  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch (Schema 1), insbesondere durch das Signal des zweifachkoordinierten Phosphors bei tiefem Feld, zweifelsfrei charakterisiert. Dabei bleibt der  $^{31}\text{P}$ -Kern allerdings deut-



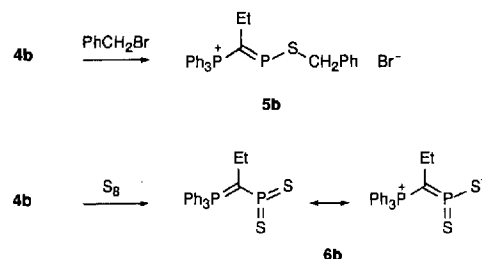
	R	$\delta^{31}\text{PPh}_3$	$\delta^{31}\text{PS}$	$^2J(\text{P,P})$	in THF
<b>4a</b>	Me	28.9	485.0	116.0 Hz	
<b>4b</b>	Et	27.9	488.2	116.0 Hz	
<b>4c</b>	Ph	25.0	495.9	107.8 Hz	
<b>4d</b>	3-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	25.3	493.8	107.8 Hz	

Schema 1.

lich stärker abgeschirmt als es nach der Extrapolation von  $\text{RP}=\text{SiR}_2$  und  $\text{RP}=\text{PR}$ <sup>[1f, 6]</sup> auf  $\text{RP}=\text{S}$  zu erwarten wäre. Komplementär dazu liegt das Signal des Ylid-Kohlenstoffatoms von **4** (**4b**:  $\delta^{13}\text{C} = 137.2$ ) bei tieferem Feld als das von anderen Yliden, selbst als das von  $\alpha$ -Acyl-substituierten Triphenylphosphonium-Yliden<sup>[7]</sup>. Beides weist auf eine erhebliche Beteiligung der dipolaren Grenzformel hin, die **4** als Phosphaalken erscheinen läßt. Die relativ große P-P-Kopplung zeigt eine *trans*-Stellung von Schwefel und Phosphonio-Gruppe<sup>[8]</sup> an, wie sie auch im Kristall vorliegt (siehe unten); die Polarität des Lösungsmittels (Benzol/THF) hat darauf keinen erkennbaren Einfluß.

Die Thioxophosphane **4** erweisen sich als ambidente Nucleophile. So reagiert **4b** mit Benzylbromid unter S-Alkylierung zu **5b** (in THF:  $\delta^{31}\text{PPh}_3 = 25.9$ ,  $\delta^{31}\text{PS} = 245.1$ ,  $^2J(\text{P,P}) = 173.9 \text{ Hz}$ <sup>[9]</sup>), mit Schwefel aber unter P-Oxidation. Dabei entstehendes **6b** ist ebenso wie andere Dithioxophosphorane  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CR}-\text{PS}_2$  **6** auch direkt aus **3** und  $\text{Na}_2\text{S}_2$  zugänglich<sup>[10]</sup>. Durch die Oxidation von **4** zu **6** wird nicht nur das NMR-Signal des betroffenen Phosphoratoms hochfeld-

verschoben ( $\Delta\delta^{31}\text{P} \approx -250$ <sup>[10]</sup>), sondern auch die NMR-Signale der C- und P-Atome des Ylid-Substituenten ( $\Delta\delta^{13}\text{C} \approx -50$ ,  $\Delta\delta^{31}\text{P} \approx -5$ <sup>[10]</sup>). Gleichzeitig geht  $^2J(\text{P,P})$  auf weniger als die Hälfte zurück.



Daß die Thioxophosphane **4** monomer vorliegen und daß sie am Schwefel nucleophil sind, läßt sich auf ihre polare Natur, wie sie in der zweiten Grenzformel zum Ausdruck kommt, zurückführen; auch die  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen sind damit in Einklang. Unmittelbarer sollte der Anteil der polaren Grenzformel aus einer Strukturmittlung erkennbar werden. Der Vergleich mit der Struktur eines Dithioxophosphorans **6** müßte außerdem zeigen, wie sich die Oxidation des Phosphors auf seine Bindung zur Ylid-Gruppe auswirkt. Außer den Ylid-substituierten Verbindungen **6** sind bislang drei Dithioxophosphorane mit sperrigen Aryl-Substituenten bekannt und strukturell untersucht worden<sup>[11e, 11]</sup>. In diesen Molekülen stehen die Aryl- und die  $\text{CPS}_2$ -Ebene nahezu senkrecht aufeinander. Abbildung 1

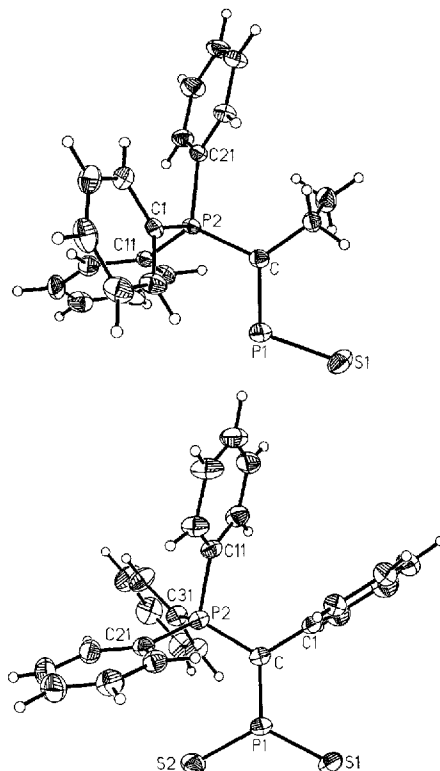


Abb. 1. Struktur von **4b** (oben) und von **6c** (unten) im Kristall (thermische Ellipsoide mit 25% Wahrscheinlichkeit).

und Tabelle 1 geben die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen<sup>[12]</sup> an Einkristallen von **4b** und **6c** wieder. In beiden Fällen liegen diskrete Moleküle ohne erkennbare intermolekulare Kontakte zwischen den S- und/oder P-Atomen vor.

Das Ylid-Kohlenstoffatom ist erwartungsgemäß planar umgeben, und alle Schwefelatome liegen ebenfalls in dieser Ebene. Bei **4b** steht das Schwefelatom *trans* zur Phosphonio-Gruppe. Bei **6c** sind das *cis*- und *trans*-ständige Schwefelatom nahezu gleich gebunden; mit der Oxidation öffnet sich erwartungsgemäß der C-P-S-Winkel deutlich. Indem die Ebenen am trigonal-planar koordinierten C- und P-Atom in **6c** zusammenfallen, bildet die Struktur dieser Verbindung ein Gegenstück zur Struktur der zuvor erwähnten, durch sterische Abschirmung des Phosphors stabilisierten Dithioxophosphorane.

Tabelle 1. Strukturparameter [a] von **4b** und **6c**.

Verb.	Bindungslängen [Å]			Bindungswinkel [°]	
	C-PPh <sub>3</sub>	C-PS	P-S	C-P-S	S-P-S
<b>4b</b>	1.759(4)	1.704(5)	1.981(2)	109.9(2)	
<b>6c</b> (S1)	1.758(3)	1.689(2)	1.923(1)	117.3(1)	124.3(1)
(S2)		1.929(1)	118.4(1)		

[a] Standardabweichungen in Klammern.

Die Ph<sub>3</sub>P–C-Bindung in **4b** und **6c** ist länger als im C-unsubstituierten Ylid (1.69 Å<sup>[13a]</sup>) und so lang wie in  $\alpha$ -Acyl-substituierten Yliden (1.70–1.75 Å<sup>[13b]</sup>). Dagegen ist die P–C-Bindung zum zwei- bzw. dreifach koordinierten Phosphor weit kürzer als eine Einfachbindung (1.84 Å) und entspricht einer relativ langen Doppelbindung in einem Phosphaalken (1.61–1.71 Å<sup>[13c]</sup>). Bei der Sulfurierung **4** → **6** wird die Bindung geringfügig, aber signifikant verkürzt, was auch sonst bei der Oxidation eines Phosphaalkens zum Methylenphosphoran beobachtet wird<sup>[14, 14]</sup>.

Für **4b** und **6c** signalisieren die Längen der P-C-Bindungen also ein Vorherrschen der dipolaren Grenzformel. Weniger deutlich kommt das in den P-S-Bindungslängen zum Ausdruck. Für **4b** liegt der P-S-Abstand gerade in der Mitte zwischen dem einer terminalen P=S-Bindung (am tetraedrisch oder trigonal planar-umgebenen Phosphor, 1.93 Å) und dem einer P-S-Einfachbindung (2.12 Å; dieser Wert bezieht sich allerdings auf zweifach koordinierten Schwefel). In **6c**, wo sich die negative Ladung auf zwei Schwefelatome verteilen kann, ist die Bindung sogar ebenso kurz wie die zuvor angesprochene „normale“ P=S-Bindung. In anderen Thioxophosphoranen sind die P-S-Bindungen von gleicher Länge<sup>[14, 13]</sup>.

Die für CIPS<sup>[1b]</sup> und für CIPS<sub>2</sub><sup>[1c]</sup> berechneten Winkel (Cl-P-S: 110 bzw. 117°, S-P-S: 126°) decken sich mit den für **4b** und **6c** gefundenen, die sich aus der MNDO-Rechnung dafür ergebenden P=S-Bindungslängen (1.86 und 1.82 Å) sind dagegen erwartungsgemäß zu kurz. Einen guten Vergleich bietet die für PS<sub>3</sub><sup>–</sup> ab-initio-berechnete P-S-Bindungslänge von 1.96 Å<sup>[15]</sup>.

## Arbeitsvorschriften

**4b**: Eine Suspension von 2.18 g (5.4 mmol) **3b** und 0.47 g (5.4 mmol) Na<sub>2</sub>S in 20 mL THF wurde 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennen des Unlöslichen in einer Umkehrfritte und Einengen des hellroten Filtrats auf ein Drittel, kristallisierte daraus **4b**. Eine zweite Fraktion wurde aus der eingengten und mit 5 mL Benzol versetzten Mutterlauge gewonnen. Ausbeute 1.34 g (68%) orange Kristalle, Schmp. 146–150 °C. Die zur Strukturbestimmung verwendeten Kristalle wurden aus einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung (1:1-Dichlormethan-Benzol-Gemisch) nach Zusatz weniger mL Pentan erhalten.

**6c**: Eine Suspension von 1.63 g (3.6 mmol) **3c** und 0.40 g (3.6 mmol) Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub> in 15 mL THF wurde 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennen des

Unlöslichen in einer Umkehrfritte, Einengen des orangefarbenen Filtrats auf zwei Drittel und Zugabe von 8 mL Benzol, kristallisierte **6c** · 0.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> binnen 24 h. Ausbeute 1.16 g (66%), gelbe Kristalle, die >130 °C erweichen und sich >160 °C zersetzen.

Eingegangen am 11. März 1993 [Z 5912]

- a) *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart **1990**; b) L. D. Quin, J. Szweczyk in [1 a], S. 352, zit. Lit.; c) R. Appel in [1 a], S. 157; d) H. Heydt in [1 a], S. 375, zit. Lit.; e) M. Meisel, in [1 a], S. 415, zit. Lit.; f) K. Karaghiosoff in [1 a], S. 463.
- a) B. Cetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. J. Thorne, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 691–693; b) M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Ando, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1984**, 317–318; c) J. Navéche, M. Revel, R. Kraemer, S. Mathieu, *Phosphorus Sulfur* **1986**, 26, 83–89; d) E. Lindner, K. Auch, G. A. Weiss, W. Hiller, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 3076–3088.
- Unlängst konnte 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenoxy(oxo)phosphan (ein „Phosphenit“) kurze Zeit direkt spektroskopisch beobachtet werden: L. D. Quin, S. Jankowski, A. G. Somme, P. M. Lahti, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 11009–11010.
- A. Schmidpeter, G. Jochem, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 471–474.
- K. Karaghiosoff, G. Jochem, A. Schmidpeter, unveröffentlicht.
- S. Lochschmidt, A. Schmidpeter, *Phosphorus Sulfur* **1986**, 29, 73–109.
- a) G. A. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 7736–7742; b) G. Fronza, P. Bravo, C. Ticozzi, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 157, 299–310; c) M. Schlosser, T. Jenny, B. Schaub, *Heteroat. Chem.* **1990**, 1, 151–156.
- Sind die Phosphoniogruppe am C-Atom und der Substituent am P-Atom eines Phosphaalkens im Ring in *cis*-Stellung fixiert, so beträgt  $^2J(P,P) \approx 50$  Hz: E. Fluck, G. Becker, B. Neumüller, R. Knebl, G. Heckmann, H. Riffel, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 1213–1221.
- 5b** bleibt also ionisch und es kommt nicht zur Assoziation des Bromid-Ions mit dem zweifach koordinierten Phosphor. Eine entsprechende Aussage gilt für die aus **3c** und Et<sub>3</sub>NSiMe<sub>3</sub> entstehende Verbindung **5c** mit NfEt<sub>3</sub> statt SCH<sub>2</sub>Ph und Cl<sup>–</sup> statt Br<sup>–</sup> [4], für die ähnliche <sup>31</sup>P-NMR-Daten gefunden werden.
- A. Schmidpeter, G. Jochem, K. Karaghiosoff, C. Robl, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1420–1441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1350–1352.
- a) 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyldithioxophosphoran: R. Appel, F. Knoch, H. Kunze, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 1008–1009; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 1004–1005; b) 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenyldithioxophosphoran: A. S. Ionkin, V. M. Nekhoroskov, Yu. Ya. Efremov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1991**, 1654–1656; *Chemical Abstracts* **1991**, 115, 208 108s, sowie c) 2,6-Bis(trifluormethyl)phenyldithioxophosphoran: G. Großmann, G. Ohms, H. Beckmann, K. Friedrich, E. Niecke, M. Nieger, R. Serwas, V. von der Gönna, W. W. Schoeller, *Abstr. XIIth Int. Conf. Phosphorus Chem. Toulouse* **1992**; *Phosphorus Sulfur Silicon. Relat. Elem.* **1993**, 77, 248.
- Röntgenstrukturanalysen: Datensammlung bei 293 K, Siemens P4/V-Diffraktometer, MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å), Graphitmonochromator. Die Struktur wurden mit Direkten Methoden (SHELXTL PLUS, PC-Version) gelöst. (Nichtwasserstoff anisotrop, H-Atome in berechneten Lagen und mit Reitermodell in die Verfeinerung einbezogen,  $U_{11} \approx 1.2 U_{33}$ ). – **4b**: Orangegelbe Plättchen, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>,  $M_r = 366.4$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ;  $a = 9.343(4)$ ,  $b = 10.791(5)$ ,  $c = 10.816(5)$  Å,  $\alpha = 62.72(1)^\circ$ ,  $\beta = 86.55(1)^\circ$ ,  $\gamma = 85.95(2)^\circ$ ,  $V = 966(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.259$  g cm<sup>–3</sup>,  $F(000) = 756$ ,  $\mu = 3.32$  cm<sup>–1</sup>;  $\omega$ -Scans,  $2.0^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ , 3125 gemessene Reflexe, davon 2929 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.0333$ ), 1904 mit  $|F| > 3\sigma(F)$ . Die Volle-Matrix-Kleinst-Quadrate-Verfeinerung ergab  $R = 0.0572$  und  $R_w = 0.0576$ . – **6c** · 0.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: Gelbe Prismen, C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>,  $M_r = 485.5$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ;  $a = 9.182(2)$ ,  $b = 11.063(2)$ ,  $c = 13.327(2)$  Å,  $\alpha = 89.99(1)^\circ$ ,  $\beta = 76.68(1)^\circ$ ,  $\gamma = 78.21(1)^\circ$ ,  $V = 1288.0(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.252$  g cm<sup>–3</sup>,  $F(000) = 506$ ,  $\mu = 3.45$  cm<sup>–1</sup>;  $\omega$ -Scans,  $2.0 \leq 2\theta \leq 50^\circ$ , 5398 gemessene Reflexe, davon 4486 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.159$ ), 3671 mit  $|F| > 3\sigma(F)$ . Die Volle-Matrix-Kleinst-Quadrat-Verfeinerung ergab  $R = 0.0528$  und  $R_w = 0.0569$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57193, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- a) H. Schmidbaur, J. Jeong, A. Schier, W. Graf, D. L. Wilkinson, G. Müller, *New J. Chem.* **1989**, 13, 341–352; b) M. A. Vincent, H. F. Schaefer III, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3806–3811, zit. Lit.
- V. D. Romanenko, L. N. Markovskii, A. V. Ruban, *Verbindungen des niederkordinierten fünfwertigen Phosphors*, Naukova Dumka, Kiev, **1992**, S. 138.
- H. W. Roesky, R. Ahlrichs, S. Brode, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 91–93; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 82–83.