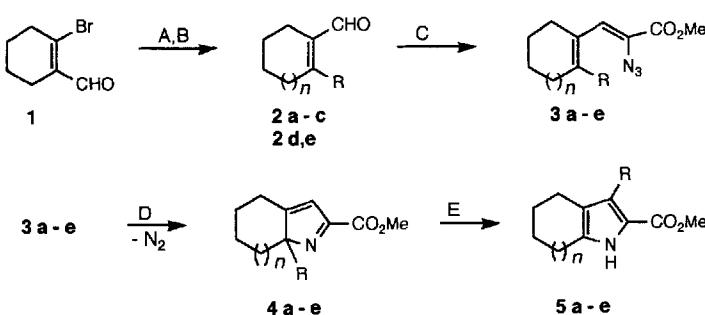


et al.^[6] und Formylierung mit Dimethylformamid (DMF). Die funktionalisierten Aldehyde **2d, e** wurden aus 1-Phenylcyclohexen bzw. -cyclopenten durch Formylierung nach Vilsmeier mit POCl_3/N -Methylformanilid^[7] erhalten. Die α -Azidoacrylsäuremethylester **3a–e** wurden durch Kondensation von **2a–e** mit Azidoacrylsäuremethylester in Gegenwart von Natriummethanolat in Methanol (C) nach der Vorschrift von Knittel zur Gewinnung von α -Azidozimtsäuremethylestern^[8] hergestellt. Diese Kondensation gelingt nicht, wenn der Substituent R in **2** zur Bildung eines konjuguierten 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_2 -Abspaltung in quantitativer Ausbeute die substituierten Cycloalkano-2H-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 1H-Pyrrolen **5** statt (Schema 1).



a: R = CH=CH₂; 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 2H- und 1H-Pyrrole **4** bzw. **5**. Reaktionsbedingungen: A: $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{R}'/\text{NaH}$ oder $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$, THF, Raumtemperatur, 70–85%; B: 1. 2 Äquiv. $t\text{BuLi}$, THF, -78°C , 2. DMF, $-78^\circ\text{C} \rightarrow$ Raumtemperatur, 80–85%; C: $\text{Na}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$, 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^[1–3]. 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 α -Azidozimtsäureestern mit *ortho*-ständiger, ungesättigter Seitenkette erwartet worden war^[2, 4]. 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 Dienynitrens 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^[1, 2].

Die anellierten 2H-Pyrrole **4** lagern sich erst bei höherer Temperatur, vermutlich durch eine zweimalige 1,5-Verschiebung des Substituenten R, zu den anellierten 1H-Pyrrolen **5** um. Die erste 1,5-Verschiebung dürfte zu den entsprechenden 3-substituierten 3H-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 ¹H-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^[9].

Bisher waren 2H-Pyrrole nur begrenzt zugänglich^[3e]. Die hier beschriebene quantitative Bildung von anellierten 2H-Pyrrolen eröffnet einen guten Syntheseweg zu dieser Substanzklasse und zu den isomeren 1H-Pyrrolen.

Experimentelles

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

¹H-NMR-Daten von **4a**: (400 MHz, CDCl_3 , 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 (tdd, 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_3); 5.00 (d, J = 17.5 Hz, 1H; *trans*-H von Vinyl- CH_2); 5.13 (d, J = 10.3 Hz, 1H; *cis*-H von Vinyl- CH_2); 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. Schoenfeld, *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. Tsui, *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. Delavrier, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 1789; b) C. Vogel, P. Delavrier, 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- β -Styryl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-indol-2-carbonsäuremethylester **5b**: Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1069.2(4)$, $b = 1466.1(3)$, $c = 1924.5(6)$ pm, $\beta = 97.35(3)$ °, $V = 2.992 \text{ nm}^3$, $Z = 8$ (zwei unabhängige Moleküle). Datensammlung: farbloses Prisma 0.4 × 0.3 × 0.2 mm, $T = -130^\circ\text{C}$, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm, $2\theta_{\max} = 50$ °), Stoe-STADI-4-Diffraktometer, 12049 Reflexe. Strukturverfeinerung: Programmssystem 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 Dithioxophosphorane **

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^[1, 2c, 3]. Halogenothioxophosphane **1**, R = F, Cl, Br ließen sich in der Gasphase und in Argonmatrices nachweisen und untersuchen^[1b]. Andere Thioxophosphane, z.B. mit R = Me, Et, nBu, Ph, NMe₂,

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

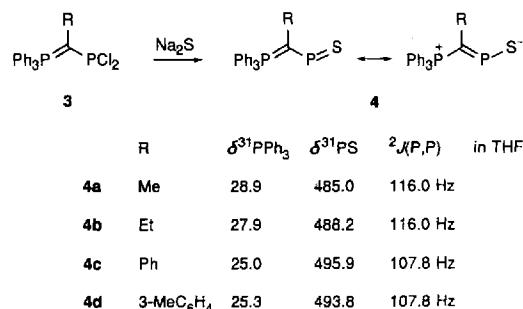
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

OCH_2CCl_3 , OPh konnten erzeugt, aber nur indirekt in Form von Addukten und Cycloaddukten sowie koordiniert an Metallkomplexfragmente nachgewiesen werden^[11b]. 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 Disproportionierungsprodukte erhalten^[2]. Thioxophosphane mit einem Ylid-Substituenten R erweisen sich nun als isolierbare und beständige Verbindungen.



Dichlor[organo(triphenylphosphonio)methanidyl]phosphane **3**, R = Me, Et^[4] reagieren mit Natriumsulfid in THF glatt zu den Ylid-substituierten Thioxophosphanan **4a, b**, die als orangefarbene 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 RP=Se aus **3** und Na_2Se darstellen^[5].

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

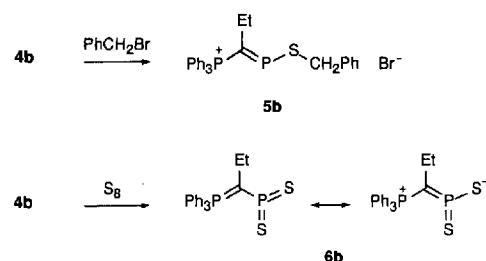


Schema 1.

lich stärker abgeschirmt als es nach der Extrapolation von $\text{RP}=\text{SiR}_2$ und $\text{RP}=\text{PR}^{[1f, 6]}$ 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 α -Acyl-substituierten Triphenylphosphonium-Yliden^[7]. 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^[8] 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: $\delta^{31}\text{PPh}_3 = 25.9$, $\delta^{31}\text{PS} = 245.1$, $^2J(\text{P},\text{P}) = 173.9$ Hz^[9]), 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 Na_2S_2 zugänglich^[10]. Durch die Oxidation von **4** zu **6** wird nicht nur das NMR-Signal des betroffenen Phosphoratoms hochfeld-

verschoben ($\Delta\delta^{31}\text{P} \approx -250$ ^[10]), sondern auch die NMR-Signale der C- und P-Atome des Ylid-Substituenten ($\Delta\delta^{13}\text{C} \approx -50$, $\Delta\delta^{31}\text{P} \approx -5$ ^[10]). Gleichzeitig geht $^2J(\text{P},\text{P})$ 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}P - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen sind damit in Einklang. Unmittelbarer sollte der Anteil der polaren Grenzformel aus einer Strukturmöglichkeit 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^[11e, 11f]. In diesen Molekülen stehen die Aryl- und die CPS_2 -Ebene nahezu senkrecht aufeinander. Abbildung 1

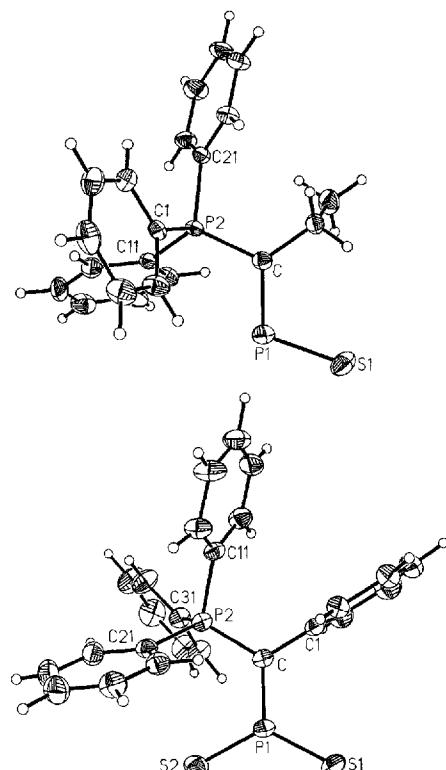


Abb. 1. Struktur von **4b** (oben) und von **6c** (unten) im Kristall (thermische Ellipsoide mit 25% Wahrscheinlichkeit).

und Tabelle 1 geben die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen^[1, 2] 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 Thioxophosphorane.

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

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

[a] Standardabweichungen in Klammern.

Die Ph₃P—C-Bindung in **4b** und **6c** ist länger als im C-unsubstituierten Ylid (1.69 Å^[13a]) und so lang wie in α -Acyl-substituierten Yliden (1.70–1.75 Å^[13b]). 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^[11c]). Bei der Sulfurierung **4** → **6** wird die Bindung geringfügig, aber signifikant verkürzt, was auch sonst bei der Oxidation eines Phosphaalkens zum Methylenphosphoran beobachtet wird^[1d, 14].

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-Bindungsängen 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^[1d, 13].

Die für CIPS^[1b] und für CIPS₂^[1e] 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-Bindungsängen (1.86 und 1.82 Å) sind dagegen erwartungsgemäß zu kurz. Einen guten Vergleich bietet die für PS₃⁻ ab-initio-berechnete P-S-Bindungslänge von 1.96 Å^[15].

Arbeitsvorschriften

4b: Eine Suspension von 2.18 g (5.4 mmol) **3b** und 0.47 g (5.4 mmol) Na₂S 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 eingeengten 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) Na₂S 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 C₆H₆ 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]

- [1] a) *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart 1990; b) L. D. Quin, J. Szewczyk in [1a], S. 352, zit. Lit.; c) R. Appel in [1a], S. 157; d) H. Heydt in [1a], S. 375, zit. Lit.; c) M. Meisel, in [1a], S. 415, zit. Lit.; f) K. Karaghiosoff in [1a], S. 463.
- [2] 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. Navruch, 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.
- [3] 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. Sommese, P. M. Lahti, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 11009–11010.
- [4] A. Schmidpeter, G. Jochem, *Tetrahedron Lett.* 1992, 33, 471–474.
- [5] K. Karaghiosoff, G. Jochem, A. Schmidpeter, unveröffentlicht.
- [6] S. Lochschmidt, A. Schmidpeter, *Phosphorus Sulfur* 1986, 29, 73–109.
- [7] 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.
- [8] 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) ≈ 50 Hz: E. Fluck, G. Becker, B. Neumüller, R. Knebl, G. Heckmann, H. Riffel, *Z. Naturforsch. B* 1987, 42, 1213–1221.
- [9] **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 Et₂NiSiMe₃ entstehende Verbindung **5c** mit NEt₂ statt SCH₂Ph und Cl⁻ statt Br⁻ [4], für die ähnliche ³¹P-NMR-Daten gefunden werden.
- [10] A. Schmidpeter, G. Jochem, K. Karaghiosoff, C. Robl, *Angew. Chem.* 1992, 104, 1420–1441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 1350–1352.
- [11] 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. Nekhoroshkov, Yu. Ya. Efremov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1991, 1654–1656; *Chemical Abstracts* 1991, 115, 208108s, sowie c) 2,6-Bis(trifluormethyl)phenyldithioxophosphoran: G. Großmann, G. Ohms, H. Beckmann, K. Friedrich, E. Niecke, M. Nicker, 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.
- [12] Röntgenstrukturanalysen: Datensammlung bei 293 K, Siemens P4/V-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), 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, $U_{1,2} \approx 1.2 U_{eq,c}$). – **4b:** Orangegebel Plättchen, C₂₁H₂₀P₂S, $M_r = 366.4$, triklin, Raumgruppe $\overline{P}\bar{1}$; $a = 9.343(4)$, $b = 10.791(5)$, $c = 10.816(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 62.72(1)$, $\beta = 86.55(1)$, $\gamma = 85.95(2)^\circ$, $V = 9661(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.259 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 756$, $\mu = 3.32 \text{ cm}^{-1}$; ω -Scans, $2.0^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$, 3125 gemessene Reflexe, davon 2929 unabhängige ($R_{\text{int.}} = 0.033$), 1904 mit $|F| > 3\sigma(F)$. Die Volle-Matrix-Kleinste-Quadrat-Verfeinerung ergab $R = 0.0572$ und $R_w = 0.0576$. – **6c** · 0.5 C₆H₆: Gelbe Prismen, C₂₉H₂₃P₂S₂, $M_r = 485.5$, triklin, Raumgruppe $\overline{P}\bar{1}$; $a = 9.182(2)$, $b = 11.063(2)$, $c = 13.327(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 89.99(1)$, $\beta = 76.68(1)$, $\gamma = 78.21(1)^\circ$, $V = 1288.0(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.252 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 506$, $\mu = 3.45 \text{ cm}^{-1}$; ω -Scans, $2.0^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, 5398 gemessene Reflexe, davon 4486 unabhängige ($R_{\text{int.}} = 0.159$), 3671 mit $|F| > 3\sigma(F)$. Die Volle-Matrix-Kleinste-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.
- [13] 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.
- [14] V. D. Romanenko, L. N. Markovskii, A. V. Ruban, *Verbindungen des niederkordinierten fünfwertigen Phosphors*, Naukova Dumka, Kiew, 1992, S. 138.
- [15] H. W. Roesky, R. Ahlrichs, S. Brode, *Angew. Chem.* 1986, 98, 91–93; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 82–83.