

## Synthese und Kristallstruktur von Triphenylphosphonium-(phenylseleno)(phenylthio)methylid

Hubert Schmidbaur\*<sup>a</sup>, Christian Zybill<sup>a</sup>, Carl Krüger<sup>b</sup>,  
und Hans-Jürgen Kraus<sup>b</sup>

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München<sup>a</sup>,  
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching, und  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung<sup>b</sup>,  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 13. September 1982

Zur Festlegung begünstigter Konformationen in Chalkogen-substituierten Phosphor-Yliden wurde aus (Chlormethyl)phenylsulfid (**1**) über Triphenyl[(phenylthio)methylen]phosphoran (**3**) die gemischt-substituierte Titelverbindung  $(C_6H_5)_3P=C(SC_6H_5)SeC_6H_5$  (**4**) dargestellt. Sie kann mit HCl in Diethylether in  $[(C_6H_5)_3PCH(SC_6H_5)SeC_6H_5]^+ Cl^-$  (**5**) übergeführt werden. Massen- und NMR-Spektren schließen für **4** eine Mischung aus den symmetrisch substituierten Yliden aus. – **4** kristallisiert monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 10.175$  (2),  $b = 27.592$  (7),  $c = 10.226$  (1) Å,  $\beta = 114.04$  (1)°. Die nicht assoziierten Monomeren besitzen ein praktisch planares Grundgerüst der drei Schweratome P, S, Se um das ylidische C-Atom (C1). Die Ylid-Bindungslänge beträgt 1.707 (7) Å. Die Phenylreste an den Chalkogenatomen liegen auf verschiedenen Seiten der Schweratomebene mit ähnlichen Anstellwinkeln. Die Implikationen dieser Konformation werden im Sinne einer Verringerung der Abstoßung zwischen freien Elektronenpaaren diskutiert.

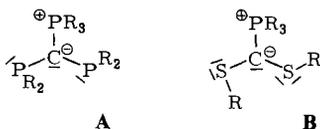
### Synthesis and Crystal Structure of Triphenyl[(phenylseleno)(phenylthio)methylene]phosphorane

In order to elucidate preferred conformations in chalcogen-substituted phosphorus ylides, the title compound  $(C_6H_5)_3P=C(SC_6H_5)SeC_6H_5$  (**4**) has been prepared from (chloromethyl) phenyl sulfide (**1**) via triphenyl[(phenylthio)methylene]phosphorane (**3**). **4** is transformed into  $[(C_6H_5)_3PCH(SC_6H_5)SeC_6H_5]^+ Cl^-$  (**5**) by HCl in diethyl ether. Mass and NMR spectra of **4** exclude the presence of mixtures of the symmetrically substituted ylides in this compound. – **4** crystallizes monoclinically, space group  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 10.175$  (2),  $b = 27.592$  (7),  $c = 10.226$  (1) Å,  $\beta = 114.04$  (1)°. The monomers are not associated in the crystal and have a planar heavy atom skeleton of P, S, Se around the ylidic carbon atom (C1). The ylide distance P–C1 is 1.707 (7) Å. The phenyl rings at the chalcogen atoms are located on opposite sides of the heavy atom plane with similar angles of inclination. Implications of this conformation are discussed on the basis of a minimization of lone pair repulsion.

Beim Studium der Eigenschaften von Phosphino-substituierten Yliden des Typs **A** wurden kürzlich unerwartet hohe Präferenzen für bestimmte Konformationen festgestellt, die sich in erheblichen Rotationsbarrieren für die P–C-Einfachbindungen in Lösung und in eindeutiger Bevorzugung der *cis/trans*-Anordnung der Substituenten im Kristall äußerten<sup>1,2</sup>. Diese ausgeprägten Effekte waren vermutlich nur teilweise sterischen Ursprungs und sollten eine nicht unerhebliche elektronische Komponente besit-

zen, die in der relativen Anordnung der freien Elektronenpaare an den P-Atomen und am ylidischen C-Atom begründet ist.

Es lag deshalb nahe, daß auch analoge Chalkogenverbindungen, z. B. vom Typ **B**, vergleichbare Phänomene aufweisen sollten, da in ihnen die Schwefel- (oder Selen-) -Atome sogar über je zwei freie Elektronenpaare verfügen. Über die relative Energie einzelner Konformationen solcher Verbindungen war bisher nichts bekannt.

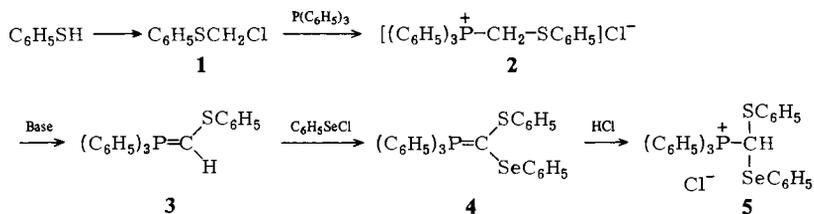


Insgesamt wurden Triorganophosphonium-bis(organothio)methylide (**B**) nur selten näher charakterisiert und u. W. überhaupt noch nicht strukturell untersucht. In der Regel dienten sie als Reagenzien für die Wittig-Olefinierung oder verwandte Reaktionen<sup>3-7</sup>. *Seebach*<sup>8,9</sup> hat jedoch sowohl  $(C_6H_5)_3P=C(SC_6H_5)_2$  als auch  $(C_6H_5)_3P=C(SeC_6H_5)_2$  isoliert und identifiziert. Von *Lindner*<sup>10</sup> wurden die komplexbildenden Eigenschaften der genannten Schwefelverbindung studiert, wobei eine Fixierung des Ylids an das Metall über das Ylid-C-Atom festgestellt wurde. Andere Selen-substituierte Phosphor-Ylide sind selten geblieben<sup>11</sup>.

Um die bevorzugte Konformation in Verbindungen des Typs **B** festzulegen und um gleichzeitig Strukturparameter für organothio- und organoselenosubstituierte Phosphor-Ylide bereitzustellen, stellten wir die gemischt-substituierte Titelverbindung nach im wesentlichen vorgegebenen Verfahren dar und untersuchten sie röntgenographisch.

## Darstellung und Eigenschaften

Zur Synthese von Triphenylphosphonium-(phenylseleno)(phenylthio)methylid (**4**) wird zunächst nach *Böhme*<sup>12</sup> (Chlormethyl)phenylsulfid (**1**) hergestellt und dann mit Triphenylphosphan in Triphenyl[(phenylthio)methyl]phosphonium-chlorid (**2**) umgewandelt<sup>13</sup>. Umsetzung in Toluol war dabei wesentlich vorteilhafter als in Benzol. **2** wird bei  $-50^\circ C$  durch *n*-Butyllithium in das Ylid **3** übergeführt, das sofort in situ mit Phenylselenylchlorid<sup>14</sup> zur Titelverbindung **4** quartärisiert und umyliert werden kann. **4** fällt mit ca. 50% Ausbeute als grüngelbe, kristalline Verbindung an, die luftstabil ist und mit Chlorwasserstoff in Ether zum „Hydrochlorid“ **5** reagiert. Die Eigenschaften von **4** gleichen pauschal sehr stark denen der zugehörigen „symmetrischen“ Dithio- und Diselenoverbindungen<sup>8,9</sup>, die als ockerfarbene Prismen bzw. grüngelbe Rhomben beschrieben sind. Sie sollten sich daher auch strukturell nicht prinzipiell unterscheiden.



Eine Dismutierung von **4** in  $(C_6H_5)_3P = C(SC_6H_5)_2$  und  $(C_6H_5)_3P = C(SeC_6H_5)_2$  wurde nicht beobachtet. Das  $^{31}P$ -NMR-Spektrum deutet mit einem Singulett-Signal eine reine Verbindung an und schließt das Vorliegen von Gemischen aus. Im  $^1H$ - und im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum wurden im Aromatenbereich erwartungsgemäß überlagerte Signalgruppen registriert, die nicht ausgewertet werden konnten. Das ylidische C-Atom war nicht lokalisierbar. Das Massenspektrum zeigt als Ion größter Masse das Molekül-Ion bei  $m/e = 540$  (8%) für das häufigste Selenisotop. Fragmente sind im Experimentalteil angegeben.

Das „Hydrochlorid“ **5** unterscheidet sich in der chemischen Verschiebung des  $^{31}P$ -NMR-Signals nur wenig von **4** ( $\delta = 26.80$  bzw.  $25.38$ ). Eine  $CH$ -Resonanz der zentralen Methingruppe war nicht zu beobachten.

### Kristallstruktur der Titelverbindung **4**

Das Phosphoran **4** kristallisiert aus Benzol/Diethylether-Gemischen bei  $4^\circ C$  in hellgelben monoklinen Stäbchen, deren Kristalldaten in Tab. 1 zusammengestellt sind. Das Verfahren der Strukturlösung ist im Experimentalteil beschrieben, die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 aufgeführt und in den Abbildungen 1–3 dargestellt. Aus diesen Angaben wird sofort offensichtlich, daß **4** aus Monomeren aufgebaut ist, die im Kristall keine ungewöhnlichen zwischenmolekularen Kontakte aufweisen.

Tab. 1. Kristalldaten von  $(PhSe)(PhS)CPh_3$  (**4**)

Formel $C_{31}H_{25}PSSe$	Molmasse 539,54
$a = 10.175$ (2) Å	$V = 2621.9$ Å <sup>3</sup>
$b = 27.592$ (7)	$d_c = 1.367$ gcm <sup>-3</sup>
$c = 10.226$ (1)	$\mu(Mo-K_\alpha) = 15.692$ cm <sup>-1</sup>
$\beta = 114.04$ (1)°	
$F_{000} = 1104$ e; keine Absorptionskorrektur	
Kristallgröße $0.25 \times 0.15 \times 0.10$ mm, gelbgrüne Plättchen	
Raumgruppe $P2_1/n$ ; $Z = 4$	
gemessene Reflexe $5919$ ( $\pm h, k, l$ ), ( $1 \leq \Theta \leq 27.44^\circ$ ).	
unabhängige beobachtete Reflexe $2795$ ( $I \geq 2\sigma$ )	
abschließende $R$ -Werte (307 Parameter): $R = 0.0587$ ,	
$R_w = 0.0596$	
max. Restelektronendichte $2.25$ eÅ <sup>-3</sup>	

Tab. 2. Bindungsabstände in Å und Bindungswinkel in ° (mit Standardabweichungen) von  $(PhSe)(PhS)CPh_3$  (**4**)

C1–Se	1.919 (7)	P–C11	1.817 (7)	Se–C51	1.924 (8)
C1–S	1.732 (4)	P–C21	1.835 (7)	S–C41	1.800 (7)
C1–P	1.707 (7)	P–C31	1.802 (6)		
Se–C1–S	122.2 (4)	C1–P–C11	110.0 (3)		
Se–C1–P	113.5 (4)	C1–P–C21	116.3 (3)		
S–C1–P	123.4 (4)	C1–P–C31	113.1 (3)		
C51–Se–C1	104.1 (3)	C11–P–C21	102.7 (3)		
C41–S–C1	107.9 (3)	C11–P–C31	108.2 (3)		
		C21–P–C31	104.8 (3)		

Die drei schweren Heteroatome P, S, Se sind mit dem ylidischen Kohlenstoffatom C1 fast koplanar angeordnet (Winkelsumme an C1 359.1 (4)°). Anders ausgedrückt ist das Phosphoratom nur 0.28 (2) Å aus der Ebene SSeC1 herausgehoben. Diese Planarität entspricht der bei vielen einfachen, nichtcyclischen Yliden gefundenen Geometrie und wurde auch bei der wichtigen Vergleichsverbindung **A** (R = Ph) gefunden<sup>1,2</sup>. Der PC1-Abstand (der Ylid-Bindung) ist mit 1.707 (7) Å ebenso charakteristisch. Seine Ver-

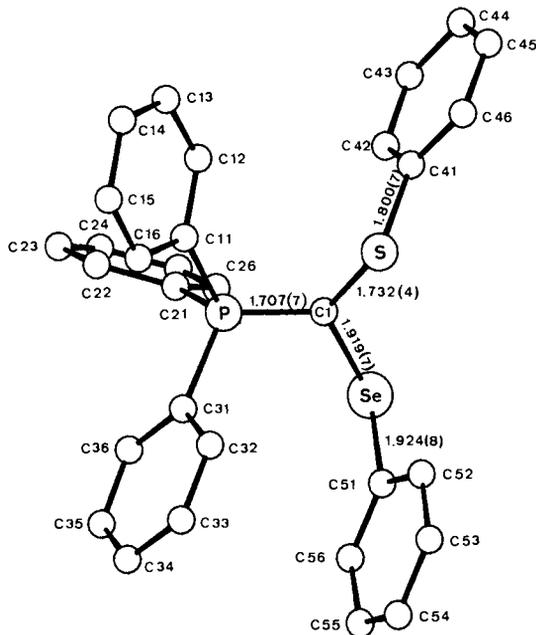


Abb. 1. Molekülstruktur des Ylids **4** mit Atomnumerierung und wichtigsten Atomabständen in Å mit Standardabweichungen

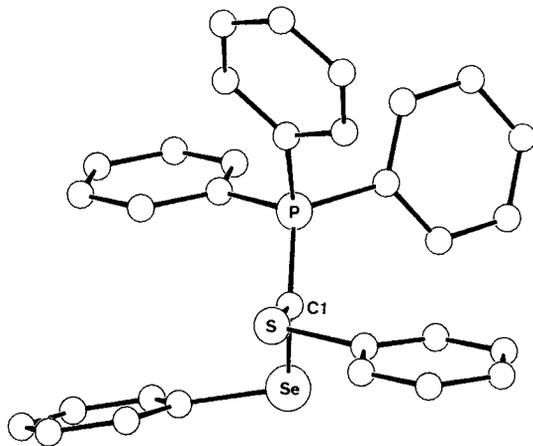


Abb. 2. Molekülstruktur des Ylids **4**, projiziert entlang der S-C1-Achse

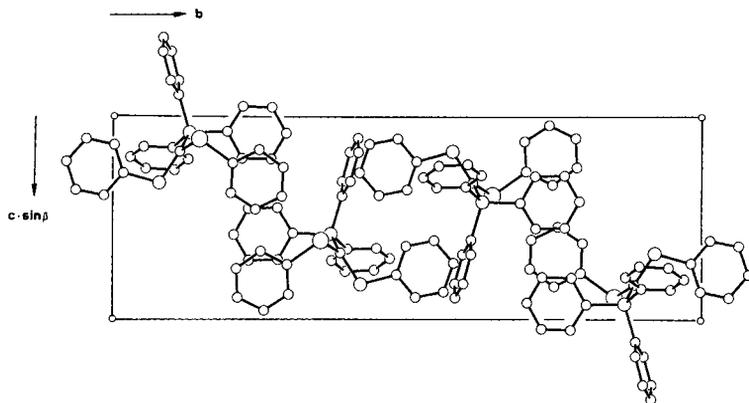


Abb. 3. Packung der Moleküle im Kristall des Ylids 4

kürzung ist schon darin evident, daß die P – Phenyl-Abstände im gleichen Molekül mit 1.817 (7), 1.835 (7) bzw. 1.802 (6) Å sich als typische Einfachbindungsängen deutlich abheben (PC11, PC21, PC31). Die Geometrie am Phosphoratom ist ansonsten verzerrt tetraedrisch zu beschreiben. Auch die beiden Schwefel-Kohlenstoff-Abstände sind mit  $SC1 = 1.732$  (4) und  $SC41 = 1.800$  (7) Å noch recht stark verschieden, was für die erstere Bindung erhebliche Mehrfachbindungsanteile bedeutet. Erst am Selenatom sind  $SeC1 = 1.919$  (7) und  $SeC51 = 1.924$  (8) Å schon weitgehend angeglichen, so daß hier für  $SeC1$  kaum noch Anomalien anzunehmen sind.  $SeC51$  entspricht auch gut z. B. dem SeC-Abstand in Diphenyldiselenid (1.93 Å)<sup>15</sup> oder Bis(4-chlorphenyl)diselenid (1.93 Å)<sup>16</sup>. Die Valenzwinkel am Schwefel (107.9 (3)°) und am Selen (104.1 (3)°) sind ebenfalls nicht ungewöhnlich.

Im hier gegebenen Zusammenhang (siehe Einführung) kommt der relativen Anordnung der S – Phenyl- und Se – Phenyl-Einheiten zum planaren PC1SSe-Gerüst besondere Bedeutung zu. Man erkennt in Abb. 1 recht deutlich, daß die Phenylreste C41 – C46 und C51 – C56 auf verschiedenen Seiten des Schweratomgerüsts gelegen sind und etwa gleiche Anstellwinkel zu diesem haben (Tab. 3). Die beiden Phenylebenen sind deshalb auch untereinander fast planar (Diederwinkel 14.31°). Wenn man zur Ermöglichung einer  $\pi$ -Konjugation zwischen den Phenylresten und den freien Elektronenpaaren an Schwefel bzw. Selen annimmt, daß die  $sp^2$ -hybridisierten Chalkogenatome das gefüllte p-Orbital senkrecht zur Phenylring-Ebene orientiert haben, so liegt dieses p-Orbital auch ungefähr in der Schweratom-Ebene. In dieser Lage weicht es gleichzeitig aber weitestgehend dem am C1 senkrecht zur Schweratom-Ebene stehenden gefüllten p-Orbital des Ylid-C-Atoms aus. Die Anordnung bedingt auch, daß Ylid-C-Atom und Phenylring am Chalkogen um das gleiche d-Orbital konkurrieren. Dieser Nachteil wird aber offenbar durch den Vorteil bezüglich der gravierenderen Abstoßung freier Elektronenpaare mehr als ausgeglichen. Die bei 4 gefundene Konformation des Grundzustands (im Kristall) zeigt, daß auch für B, nicht unähnlich der Situation in A, eindeutige Präferenzen bezüglich der relativen Substituentenanordnung bestehen. Ihre Details können sicher noch nicht als voll verstanden gelten, erweitern aber die Palette

genau bekannter repräsentativer Konfigurationen um ein wichtiges Beispiel aus der Chalkogenreihe.

Eine weitere Untersuchung hat der Kombination Pnicogen/Chalkogen zu gelten, z. B. im kürzlich dargestellten  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SPh})(\text{PPh}_2)^{17)}$ , für das nach dem jetzigen Stand der Information noch keine Vorhersage gemacht werden kann.

Tab. 3. Lageparameter und Temperaturfaktoren von 4. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als  $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$

ATOM	X	Y	Z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
SE	0.0960(1)	0.1462(1)	0.1120(1)	0.046	0.063	0.060	-0.005	0.027	-0.015
S	0.3440(1)	0.0781(1)	0.3273(1)	0.054	0.036	0.019	-0.009	0.020	-0.003
P	0.3757(1)	0.1291(1)	0.0796(1)	0.034	0.030	0.027	-0.003	0.015	-0.002
C1	0.2767(6)	0.1129(2)	0.1732(6)	0.042	0.045	0.043	-0.006	0.028	-0.005
C11	0.5521(6)	0.1008(2)	0.1546(6)	0.038	0.034	0.029	0.002	0.017	0.002
C12	0.5604(7)	0.0511(2)	0.1499(7)	0.045	0.040	0.053	0.001	0.016	-0.001
C13	0.6932(8)	0.0284(2)	0.2003(8)	0.060	0.042	0.066	0.009	0.019	-0.003
C14	0.8162(8)	0.0548(3)	0.2570(8)	0.050	0.077	0.067	0.024	0.021	0.005
C15	0.8103(7)	0.1041(3)	0.2641(8)	0.034	0.072	0.072	-0.004	0.013	-0.019
C16	0.6784(7)	0.1274(2)	0.2109(7)	0.047	0.042	0.052	-0.003	0.014	-0.006
C21	0.3046(6)	0.1100(2)	-0.1085(6)	0.042	0.032	0.032	0.000	0.021	-0.001
C22	0.3945(7)	0.1099(2)	-0.1801(7)	0.047	0.074	0.039	-0.015	0.024	-0.010
C23	0.3412(8)	0.0970(2)	-0.3237(7)	0.059	0.092	0.043	-0.016	0.031	-0.008
C24	0.2008(8)	0.0833(2)	-0.3927(7)	0.064	0.071	0.029	0.002	0.016	-0.003
C25	0.1110(7)	0.0826(2)	-0.3229(7)	0.041	0.053	0.038	-0.002	0.011	-0.006
C26	0.1629(6)	0.0960(2)	-0.1804(6)	0.037	0.047	0.031	0.006	0.017	0.000
C31	0.4004(6)	0.1936(2)	0.0751(6)	0.025	0.037	0.040	0.002	0.012	0.001
C32	0.4539(7)	0.2188(2)	0.2068(7)	0.048	0.047	0.053	-0.003	0.021	-0.009
C33	0.4739(8)	0.2688(2)	0.2097(9)	0.056	0.048	0.076	-0.005	0.023	-0.017
C34	0.4391(9)	0.2941(2)	0.084(1)	0.069	0.033	0.113	-0.006	0.026	-0.006
C35	0.3849(8)	0.2695(2)	-0.046(1)	0.075	0.045	0.088	-0.002	0.021	0.029
C36	0.3653(7)	0.2200(2)	-0.0505(7)	0.051	0.046	0.053	-0.005	0.015	0.005
C41	0.2831(7)	0.0168(2)	0.2790(7)	0.049	0.049	0.041	-0.003	0.025	0.004
C42	0.2117(8)	0.0008(2)	0.1399(8)	0.068	0.048	0.053	-0.012	0.028	0.003
C43	0.1748(8)	-0.0471(2)	0.1114(8)	0.070	0.063	0.066	-0.020	0.025	-0.011
C44	0.2079(8)	-0.0803(2)	0.223(1)	0.053	0.043	0.112	-0.010	0.031	-0.004
C45	0.2773(8)	-0.0636(3)	0.3635(9)	0.047	0.083	0.077	0.008	0.024	0.036
C46	0.3145(7)	-0.0156(2)	0.3906(7)	0.055	0.052	0.053	-0.009	0.024	0.005
C51	0.1395(7)	0.2034(2)	0.2296(8)	0.044	0.051	0.062	-0.005	0.032	-0.016
C52	0.2066(8)	0.2006(3)	0.3774(9)	0.069	0.073	0.066	0.014	0.033	-0.007
C53	0.2347(9)	0.2425(4)	0.4575(9)	0.081	0.110	0.062	-0.004	0.029	-0.044
C54	0.199(1)	0.2874(3)	0.393(1)	0.075	0.076	0.128	-0.013	0.059	-0.055
C55	0.135(1)	0.2896(3)	0.250(1)	0.088	0.055	0.134	0.009	0.057	-0.017
C56	0.1035(8)	0.2484(3)	0.1646(9)	0.073	0.057	0.078	0.005	0.031	-0.009

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Fonds der Chemischen Industrie*. Herrn *K. H. Claus* danken wir für röntgenographische Messungen.

## Experimenteller Teil

Alle Experimente wurden zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter einer Atmosphäre von trockenem Reinstickstoff ausgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbereitet. – *Geräte*: NMR: Jeol C-60 HL, Jeol FX 60 und Bruker XL 90. – MS: Varian MAT 311 A, Elektronenstoßquelle, 70 eV. – Röntgenbeugung: Enraf-Nonius CAD 4.

(*Chlormethyl*)phenylsulfid (**1**), dargestellt nach Lit.<sup>12</sup>, wurde mit 26% Ausb. erhalten.

Triphenyl[(phenylthio)methyl]phosphonium-chlorid (**2**) wurde nach einem abgewandelten Literaturverfahren<sup>13</sup> hergestellt: 9.55 g **1** (60 mmol) und 26.0 g Triphenylphosphan (100 mmol, Überschuß) werden in 50 ml Toluol 14 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird Diethylether zugegeben, bis nichts mehr ausfällt, der Niederschlag abfiltriert, mit Benzol und Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 24.9 g (97%), Schmp. 222–223 °C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.67, d, <sup>2</sup>J(PH) = 7.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>; 7.73, m, 20H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 27.16, d, <sup>1</sup>J(PC) = 48.8 Hz, CH<sub>2</sub>; die Aromatensignale sind stark überlagert. – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.52, s.

C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>CIPS (420.9) Ber. C 71.33 H 5.27 Cl 8.42 P 7.36 S 7.62  
Gef. C 70.13 H 5.25 Cl 8.44 P 7.88 S 7.61

Triphenyl[(phenylseleno)(phenylthio)methylen]phosphoran (**4**): Zu einer Suspension von 3.42 g **2** (8.12 mmol) in 30 ml Tetrahydrofuran wird bei –50 °C unter Rühren die äquivalente Menge *n*-Butyllithium, gelöst in Pentan/THF, getropft. Es entsteht rasch eine dunkelgelbe Mischung, die das Methylid **3** enthält. Dieses wird nicht isoliert, sondern sofort bei –50 °C ein halbes Äquivalent Phenylselenenylchlorid, gelöst in 20 ml THF, zugesetzt (766 mg, 4.0 mmol). Die Farbe der Lösung ändert sich nach hellgelb. Der Niederschlag wird abfiltriert und vom Filtrat i. Vak. das Lösungsmittel abgezogen. Benzolextraktion des verbleibenden Rückstands gibt salzfreies Ylid **4**, das aus Benzol/Diethylether bei 4 °C grüngelb kristallisiert. Ausb. 2.1 g (49%), Schmp. 153.5 °C. – Massenspektrum: *m/e* = 540 (8%) M<sup>+</sup>; 463 (4) Ph<sub>3</sub>PCSeSPh; 431 (3) Ph<sub>3</sub>PCSePh; 383 (10) Ph<sub>3</sub>PCSPH; 277 (86) Ph<sub>3</sub>PCH<sub>3</sub>; 262 (42) Ph<sub>3</sub>P; 199 (37); 183 (70), 152 (30); 121 (51); 108 (30); 77 (56); 58 (100). – <sup>13</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 25.38, s.

C<sub>31</sub>H<sub>25</sub>PSSe (539.5) Ber. C 69.01 H 4.67 P 5.74 Gef. C 68.52 H 4.67 P 5.81

Triphenyl[(phenylseleno)(phenylthio)methyl]phosphonium-chlorid (**5**): Die Lösung von 0.54 g **4** (1.0 mmol) in 5 ml THF wird mit einem Überschuß an Chlorwasserstoff in Ether versetzt. Beim Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein blaßgelber Rückstand, der mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 0.44 g (75%), Schmp. 139 °C. – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 26.80, s.

C<sub>31</sub>H<sub>26</sub>CIPSe (576.0) Ber. C 64.64 H 4.55 P 5.38 Gef. C 63.52 H 4.39 P 5.52

*Röntgenstrukturanalyse von 4\**: Von einem Kristall, der in eine Glaskapillare unter Schutzgas montiert war, wurden auf einem automatischen Diffraktometer die Zellkonstanten und die systematischen Auslöschungen bestimmt. Die Datensammlung erfolgte auf einem Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer bei Raumtemperatur mit Hilfe von Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung (μ = 0.71069 Å, Graphit-

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50295, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Monochromator). Die Struktur wurde nach der Patterson- (Se) und Fourier-Methode (S, P und C) gelöst. Die Verfeinerung der Molekülstruktur erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (anisotrope Temperaturfaktoren für die Nicht-Wasserstoffatome). Die Wasserstoff-Positionen wurden bei jeder Verfeinerung neu nach idealer Geometrie besetzt. Die Verfeinerung mit 2795 beobachteten Reflexen ( $I \geq 2.0\sigma(I)$ ) erbrachte am Ende den Wert  $R = 0.0587$ .

Ebene 1:	Atome Se, S, C1	Ebene 5:	Atome C31 – C36
2:	Se, S, C1, P	6:	C41 – C46
3:	C11 – C15	7:	C51 – C56
4:	C21 – C26		

Die Dieder-Winkel zwischen diesen Ebenen betragen:

1 und 3	71.85°	6 und 7	14.31°
1 und 4	54.76°	3 und 4	76.23°
1 und 5	78.45°	3 und 5	69.63°
1 und 6	95.79°	4 und 5	72.55°
1 und 7	72.35°		

- 1) H. Schmidbauer, U. Deschler und B. Milewski-Mahrla, Chem. Ber. **116**, 1393 (1983).
- 2) H. Schmidbauer und U. Deschler, Chem. Ber. **116**, 1386 (1983).
- 3) E. J. Grey und G. Märkl, Tetrahedron Lett. **1967**, 3201.
- 4) T. Mukaiyama, Sh. Fukuyama und T. Kumamoto, Tetrahedron Lett. **1968**, 3787.
- 5) K. Ishikawa, K. Akiba und N. Inamoto, Tetrahedron Lett. **1976**, 3695.
- 6) M. Sato, N. C. Gomella und M. P. Cava, J. Org. Chem. **44**, 930 (1976).
- 7) Sh. Tanimoto, Sh. Jo und T. Sugimoto, Synthesis **1981**, 53.
- 8) D. Seebach, Chem. Ber. **105**, 487 (1972).
- 9) D. Seebach und N. Peleties, Chem. Ber. **105**, 511 (1972).
- 10) E. Lindner, J. Organomet. Chem. **94**, 229 (1975).
- 11) N. Petragnani und M. de Moura Campos, Chem. Ind. (London) **1964**, 1461.
- 12) H. Böhme, H. Fischer und R. Frank, Liebigs Ann. Chem. **563**, 54 (1949).
- 13) J. Gosselck, H. Schenk und H. Ahlbrecht, Angew. Chem. **79**, 242 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 249 (1967).
- 14) O. Behagel und H. Seibert, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **66**, 714 (1933).
- 15) R. E. Marsh, Acta Crystallogr. **5**, 458 (1952).
- 16) F. H. Kruse, R. E. Marsh und J. D. McCullough, Acta Crystallogr. **10**, 201 (1957).
- 17) H. Schmidbauer und C. E. Zybilla, unveröffentlicht.

[280/82]