

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

117. JAHRGANG · HEFT 6 · SEITE 1999 – 2292

Dieses Heft wurde am 4. Juni 1984 ausgegeben.

Schwefeldiimide mit Organoelement-Substituenten der 5. Hauptgruppe

Max Herberhold, Wolfgang Ehrenreich und Karlheinz Guldner*

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth,
Postfach 3008, D-8580 Bayreuth

Eingegangen am 19. August 1983

Das Salz K_2SN_2 (**1**) reagiert in Acetonitril-Suspension bei $-40^\circ C$ mit Diorganoelementhalogeniden R_2EX ($E = P, As, Sb, Bi$; $X = Cl$ oder Br) zu neuen Schwefeldiimiden $S(N-ER_2)_2$. In der Reihe der *tert*-Butylverbindungen $S(N-EtBu_2)_2$ ($E = P$ (**2b**), As (**3b**), Sb (**4b**) und Bi (**5b**)) ist **3b** am beständigsten; **5b** zersetzt sich unter Normalbedingungen. Weiterhin wurden die Arsenderivate $S(N-AsR_2)_2$ mit $R = Methyl$ (**3a**), Cyclohexyl (**3c**) und Phenyl (**3d**) dargestellt. Die IR-, NMR- und Massenspektren werden diskutiert.

Sulfur Diimides Containing Organoelement Substituents of Main Group 5

A suspension of the salt K_2SN_2 (**1**) in acetonitrile reacts with diorgano-element halides R_2EX ($E = P, As, Sb, Bi$; $X = Cl$ or Br) at $-40^\circ C$ to give new sulfur diimides, $S(N-ER_2)_2$. The arsino derivative **3b** is the most stable member of the series of *tert*-butyl compounds, $S(N-EtBu_2)_2$ ($E = P$ (**2b**), As (**3b**), Sb (**4b**), and Bi (**5b**)), while **5b** decomposes under ambient conditions. The arsino derivatives $S(N-AsR_2)_2$ with $R = methyl$ (**3a**), cyclohexyl (**3c**), and phenyl (**3d**) have also been prepared. The IR-, NMR-, and mass spectra are discussed.

Substituierte Schwefeldiimide $S(NR)_2$ mit $R = Alkyl$ -, $Aryl$ - und $Sulfonyl$ -Resten sind in großer Zahl bekannt^{1,2}; sie leiten sich formal von dem in freier Form nicht beständigen Schwefeldiimid, $S(NH)_2$, ab. Schwefeldiimide mit Organoelement-Substituenten wurden vor allem von Elementen der 4. Hauptgruppe erhalten; so existiert die vollständige Reihe $S(N-EMe_3)_2$ ($E = C, Si, Ge, Sn, Pb$)³. Die Verbindungen mit Organoelement-Substituenten der 6. Hauptgruppe beschränken sich derzeit auf die Sulfonylderivate $S(N-SR)_2$ ⁴⁻⁶. Schwefeldiimide mit Organoelement-Substituenten der 5. Hauptgruppe, $S(N-ER_2)_2$, wurden bisher nicht beschrieben; es gibt

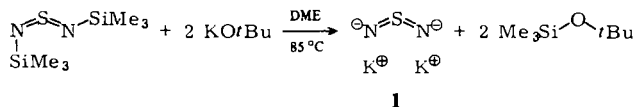
Chem. Ber. **117**, 1999 – 2005 (1984)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1984

0009 – 2940/84/0606 – 1999 \$ 02.50/0

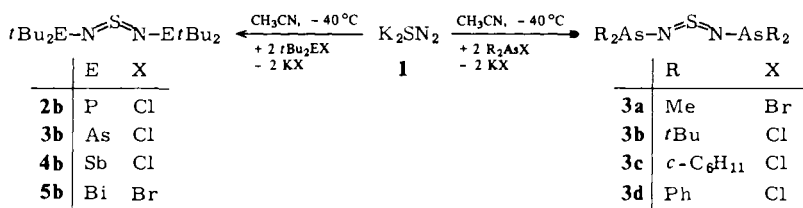
allerdings Ringsysteme, in denen NSN-Bausteine beidseitig an Phosphor^{7,8)} oder Arsen^{9,10)} als Ringglieder gebunden sind.

Wir berichten im folgenden über die Synthese und Charakterisierung neuer Schwefeldiimide $S(N-ER_2)_2$, die Organoelement-Substituenten der 5. Hauptgruppe ($E = P, As, Sb, Bi$) enthalten. Schlüsselverbindung ist das gelbe Salz Dikalium-schwefeldiimid (**1**), das aus $S(N-SiMe_3)_2$ in siedendem 1,2-Dimethoxyethan (DME) dargestellt wird¹¹⁾.



Darstellung und Eigenschaften

Durch Umsetzung einer auf -40°C gekühlten Suspension von K_2SN_2 (**1**) mit Diorganoelementhalogeniden R_2EX ($E = P, As, Sb, Bi$; $X = Cl$ oder Br) wurden 7 substituierte Schwefeldiimide des Typs $S(N-ER_2)_2$ (**2b–5b**; **3a–d**) erhalten.



In der Gruppe der Di-*tert*-butylelement-substituierten Schwefeldiimide (**2b–5b**) wird bei gleichbleibendem Rest R ($R = t\text{Bu}$) das Pnicogen E, in der Gruppe der Diorganylarsino-substituierten Schwefeldiimide (**3a–d**) bei gleichbleibendem Pnicogen ($E = As$) der Substituent R variiert. Bis(di-*tert*-butylarsino)schwefeldiimid (**3b**) gehört beiden Reihen an.

Die Schwefeldiimide mit Organoelement-Substituenten der 5. Hauptgruppe sind intensiv farbige, kristalline Substanzen; nur **3a** ist bei Raumtemperatur flüssig. In der Reihe **2b–5b** hellt sich die Farbe mit zunehmender Atommasse des Pnicogens E auf. Alle untersuchten Verbindungen sind thermochrom; beim Abkühlen wird eine reversible Farbaufhellung beobachtet.

Die Beständigkeit der neuen Schwefeldiimide zeigt ein Maximum bei den Arsenverbindungen **3a–d**, die thermisch am stärksten belastet werden können und auch nur wenig luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind. In der Reihe der Di-*tert*-butylelement-substituierten Schwefeldiimide (**2b–5b**) ist **3b** deutlich beständiger als **2b** und **4b**. Das labile Wismutderivat **5b** kann auch bei Ausschluß von Luft und Licht nur bei -40°C längere Zeit aufbewahrt werden.

Alle Schwefeldiimide des Typs $S(N-ER_2)_2$ mit aliphatischen Substituenten R lösen sich gut in Kohlenwasserstoffen, halogenierten Methanen und Ethern. Dagegen ist $S(N-AsPh_2)_2$ (**3d**) in gesättigten Kohlenwasserstoffen kaum und in Ethern nur mäßig löslich.

Spektroskopische Charakterisierung


In den Infrarotspektren von Schwefeldiimiden interessieren vor allem die Absorptionen des gewinkelten NSN-Grundgerüsts: die antisymmetrische und die symmetrische Valenzabsorption, ν_{as} bzw. ν_s , und die Deformation δ . Bei der Zuordnung der beiden Valenzschwingungen (Tab. 1) kann auf die jüngsten Erfahrungen anderer Autoren^{3,6,12,13)} zurückgegriffen werden. Demnach tritt die antisymmetrische Valenzabsorption stets als sehr starke Bande im Bereich von $1100 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ auf; die symmetrische Valenzschwingungsbande liegt um $100 - 150 \text{ cm}^{-1}$ niedriger und besitzt nur etwa ein Drittel der Intensität. Aus Tab. 1 ergibt sich, daß sowohl ν_{as} als auch ν_s in ihrer Frequenz absinken, wenn das Element E in der Reihe $P < As < Sb < Bi$ schwerer wird. Ein analoger Trend ist in der Serie $S(N-EMe_3)_2$ ($E = Si, Ge, Sn, Pb$) beobachtet worden³⁾.

Während über die Zuordnung der Valenzschwingungen ν_{as} bzw. ν_s in der Literatur keine Zweifel bestehen, sind die Angaben über die Frequenz der NSN-Deformation δ widersprüchlich^{12,13)}.

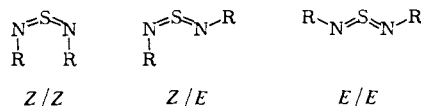
Tab. 1. IR- und NMR-Daten der dargestellten Schwefeldiimide

Nr.	IR ^{a)} ν_{as} [cm^{-1}]	ν_s [cm^{-1}]	¹ H-NMR ^{b)} δ -Werte [ppm]	¹³ C(¹ H)-NMR ^{c)} δ -Werte [ppm]
2b^{d)}	1170	1070	1.16 d ^{e)}	35.4 (C(CH ₃) ₃) ^{f)} ; 28.4 (C(CH ₃) ₃) ^{g)}
3b	1165	1060	1.18 s	38.5 28.5
4b	1155	1030	1.29 s	36.3 29.8
5b	1125	1000	(2.05 s) ^{h)}	30.4
3a	1176	1020	1.11 s	17.2 (CH ₃)
3c	1165	1055	0.8–2.1 m	39.9 (C-1), 29.7 (C-2 oder C-2'), 29.2 (C-2 oder C-2'), 27.7 (C-3/3'), 26.7 (C-4) ⁱ⁾
3d	1168	1062	7.0–7.8 m	143.6 (C-1), 131.8 (C-2/2' oder C-3/3'), 129.1 (C-4), 128.8 (C-2/2' oder C-3/3') ^{i, j)}

a) Nujol. – b) [D₈]Toluol, rel. int. TMS, Raumtemp. – c) [D₈]Toluol, rel. $\delta = 20.4$ (C₆D₅-CD₃), –20°C. – d) ³¹P-NMR: $\delta = +93.4$ in [D₈]Toluol, rel. 80proz. H₃PO₄ in D₂O. – e) ³J(P,H) = 11.8 Hz. – f) ¹J(P,C) = 24.8 Hz. – g) ²J(P,C) = 16.2 Hz. – h) –20°C. – i) Numerierung der

C-Atome im Phenyl- bzw. Cyclohexyl-Sechsring:  – j) ¹³C(¹H)-NMR (CDCl₃): $\delta = 143.0$ (C-1), 131.4 (C-2/2' oder C-3/3'), 129.0 (C-4), 128.6 (C-2/2' oder C-3/3').

Hinweise auf die Struktur der neuen Schwefeldiimide in Lösung lassen sich aus den NMR-Spektren ableiten. Grundsätzlich können substituierte Schwefeldiimide – entsprechend der Konfiguration an den beiden S=N-Doppelbindungen – in 3 verschiedenen Isomeren auftreten:



Bei offenkettigen Schwefeldiimiden ist im allgemeinen die unsymmetrische *Z/E*-Form begünstigt; sie wurde für $S(NMe)_2$ durch Elektronenbeugung im Gaszustand¹⁴⁾, für andere $S(NR)_2$ -Verbindungen ($R = (p)MeC_6H_4$ ¹⁵⁾, $(p)PhC_6H_4$ ¹⁶⁾ und $(p)MeC_6H_4SO_2$ ¹⁷⁾) durch Röntgenstrukturanalyse im Festkörper nachgewiesen. Nach *ab-initio*-MO-Berechnungen¹⁸⁾ ist bei $S(NMe)_2$ das *Z/E*-Isomere etwas stabiler als das *Z/Z*-Isomere; die *E/E*-Form liegt jedoch auf der Energieskala deutlich höher. Im ¹H-NMR-Spektrum von $S(NMe)_2$ tritt bei Raumtemperatur nur ein einziges Signal für beide Methylsubstituenten auf, das (in CF_2Cl_2 -Lösung) unterhalb $-20^\circ C$ aufspaltet¹⁹⁾. Im Tieftemperatur-Grenzspektrum bei $-60^\circ C$ dominiert das A_3B_3 -Muster ($^6J(A,B) = 1.5 \text{ Hz}$)¹⁹⁾ des *Z/E*-Isomeren; ein zusätzliches schwaches Singulett ist – nach neuesten Berechnungen¹⁸⁾ – dem *Z/Z*-Isomeren zuzuordnen. Auch im temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektrum von $S(NtBu)_2$ wird unterhalb $-29^\circ C$ eine Aufspaltung des *tert*-Butyl-Singuletts beobachtet¹⁹⁾, die als Einfrieren der reversiblen Umlagerungsprozesse in der Lösung zugunsten des energetisch begünstigten *Z/E*-Isomeren gedeutet wird.

Dagegen ergaben sich bei den hier untersuchten Schwefeldiimiden $S(N-ER_2)_2$ anhand der NMR-Spektren bisher keine Hinweise auf temperaturabhängige Prozesse; die 4 Organylreste R scheinen bis zu den erreichten tiefen Temperaturen strukturäquivalent zu sein. Insbesondere das ³¹P-Singulett von $S(N-PtBu_2)_2$ (**2b**) ($\delta = +95.7$ bei Raumtemperatur in CD_2Cl_2) läßt bis $-100^\circ C$ keine Anzeichen einer Verbreiterung oder Aufspaltung erkennen. Auch die ¹H-NMR-Spektren von **3a** und **3b** und das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **3d** bleiben (in $[D_8]$ Toluol) bis in den Bereich von -80 bis $-85^\circ C$ unverändert. Es ist denkbar, daß in den Lösungen der Schwefeldiimide $S(N-ER_2)_2$ tatsächlich nur eine der beiden symmetrischen Formen (*Z/Z* oder *E/E*) vorliegt. Im Fall des *Z/Z*-Isomeren besteht die Möglichkeit einer stabilisierenden $E \cdots E$ -Wechselwirkung; eine entsprechende $S \cdots S$ -Wechselwirkung wurde für das Sulfenyl-substituierte Schwefeldiimid $S(N-SC_6H_4Cl(p))_2$ röntgenographisch nachgewiesen²⁰⁾ (vgl.³⁰⁾).

Die Massenspektren der neuen Schwefeldiimide **2b–5b** und **3a–d** zeigen – außer beim labilen Wismutderivat **5b** – als höchsten Peak das Molekülion M^+ oder das um 1 bis 2 Massen höhere Ion. Bei den *tert*-Butylverbindungen **2b–5b** und beim Cyclohexylderivat **3c** werden die Substituenten R als Radikale oder Olefine (Isobuten bzw. Cyclohexen) abgespalten, während das $S(NE)_2$ -Gerüst zunächst erhalten bleibt. Wenn die Eliminierung von R in Form eines Olefins nicht möglich ist wie bei $S(N-AsR_2)_2$ ($R = Me$ (**3a**) und Ph (**3d**)), tritt neben der Abspaltung von R die Fragmentierung des SN_2 -Gerüsts in den Vordergrund.

Untersuchungen zur Komplexchemie der neuen Schwefeldiimide sind im Gange. Über die zu Metallacyklen führende Addition von **2b** und **3b** an (η^5 -Cyclopentadienyl)-hydridometall-Komplexe $CpM(CO)_3H$ ($M = Cr, Mo, W$)²¹⁾ und über die Fragmentierung von **2b** an dreikernigen Osmiumclustern²²⁾ wurde bereits berichtet.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die kontinuierliche Unterstützung unserer Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Argon als Schutzgas durchgeführt. Die Lösungsmittel waren absolutiert und mit Argon gesättigt.

Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden in offenen Röhrchen bestimmt; sie sind nicht korrigiert.

IR-Spektren: Beckman IR 4240. – NMR-Spektren: Jeol JNM-PMX 60 (Kalibrierung mit TMS/CHCl₃-Probe) und Jeol FX-90 Q (¹H-NMR: TMS als interner Standard; ¹³C-NMR: Lösungsmittelsignal von [D₈]Toluol, $\delta = 20.4$, bzw. CDCl₃, $\delta = 77.0$, als interner Standard). – UV/VIS-Spektren: Zeiss DMR 10. – Massenspektren: Varian MAT CH 7, Direktleinlaß (Elektronenstoß-Ionenquelle IXB, 70 eV).

1. Ausgangsmaterialien

Das Salz K₂SN₂ (**1**)¹¹ und die Organoelementhalogenide *t*Bu₂PCl²³), *t*Bu₂AsCl²⁴), *t*Bu₂SbCl²⁵), Me₂AsBr²⁶) und (*c*-C₆H₁₁)₂AsCl²⁷) wurden nach Literaturvorschriften dargestellt; Ph₂AsCl war ein Handelsprodukt (Strem).

2. Darstellung von Bromdi-*tert*-butylbismutan, *t*Bu₂BiBr

a) *t*Bu₂Bi (vgl. Lit.²⁸): Zu einer auf -40°C gekühlten Lösung von 50 g (0.11 mol) BiBr₃ in 200 ml Diethylether wurde innerhalb von 1.5 h eine *t*BuMgCl-Grignard-Lösung (0.5 mol) in ca. 280 ml Diethylether getropft. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wurde die Etherphase filtriert und i. Vak. zur Trockne gebracht. Das rohe *t*Bu₃Bi wurde fraktionierend destilliert ($40^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr). Ausb. 5.0 g (12%), gelbes Öl.

b) *t*Bu₂BiBr (vgl. Lit.²⁹): In eine Lösung von 5.0 g (13 mmol) *t*Bu₃Bi in 50 ml Hexan wurde bei -30°C langsam eine Lösung von 2.1 g (13 mmol) Br₂ in 10 ml Hexan eingetropft. Nach 1/2 h Rühren bei Raumtemp. wurde die Lösung auf etwa 30 ml eingengt und das *t*Bu₂BiBr bei -30°C zur Kristallisation gebracht. Ausb. 1.9 g (40%), rote, licht-, luft- und wärmeempfindliche Nadeln. – IR (CCl₄ bzw. Nujol): 2970 m, 2915 m, 2875 m, 2845 m–s, 1455 m, 1365 m–s, 1205 w, 1142 m, 1136 s, 1012 vw, 735 m–w, 720 m–w, 496 m, 480 m (br), 457 cm⁻¹ m. – ¹H-NMR ([D₈]Toluol): $\delta = 1.78$ (s). – MS: *m/e* = 404/402 (0.5%, M⁺), 323 (0.5, *t*Bu₂Bi⁺), 266 (1.5, *t*BuBi⁺), 209 (2.3, Bi⁺), 57 (100, C₄H₉⁺).

3. Darstellung der Schwefeldiimide mit Organoelement-Substituenten der 5. Hauptgruppe

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Suspension von 0.5 g (3.6 mmol) K₂SN₂ (**1**) in 100 ml Acetonitril wurde bei -40°C die äquivalente Menge (7.2 mmol) des entsprechenden Halogenids R₂EX, gelöst in 20 ml Acetonitril (*t*Bu₂BiBr und (*c*-C₆H₁₁)₂AsCl in 20 ml Diethylether), innerhalb von 30 min zutropft. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei -40°C und weitere 2 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Hochvak. entfernt, der Rückstand etwa 1 h mit Pentan (bei **3d** mit Pentan/Diethylether (1:1)) extrahiert und über eine mit wasserfreiem Na₂SO₄ bedeckte Fritte filtriert. Die klare Pentanlösung wurde zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Ether/Acetonitril-Mischungen (**3d** aus Ether/Pentan-Mischungen) umkristallisiert.

*Bis(di-*tert*-butylphosphino)schwefeldiimid (2b)*: Schwarze Kristalle, Schmp. 40°C ; Ausb. 0.88 g (70%). – UV/VIS (Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 228 (3.89), 303 (3.59), 398 nm (3.46). – MS: *m/e* = 350 (0.7%, M⁺), 293 (13, SN₂P₂*t*Bu₃⁺), 237 (23, SN₂P₂*t*Bu₂H⁺), 181 (7, SN₂P₂*t*BuH₂⁺), 125 (8, SN₂P₂H₃⁺), 57 (100, C₄H₉⁺).

C₁₆H₃₆N₂P₂S (350.5) Ber. C 54.83 H 10.35 N 7.99 S 9.15

Gef. C 55.18 H 10.04 N 8.16 S 9.03

Bis(dimethylarsino)schwefeldiimid (3a): Gelbes Öl, Sdp. $97^{\circ}\text{C}/23$ Torr; Ausb. 0.44 g (45%). – MS: *m/e* = 270 (5%, M⁺), 255 (100, SN₂As₂Me₃⁺), 240 (17, SN₂As₂Me₂⁺), 225 (7, SN₂As₂Me⁺),

194 (52, $\text{As}_2\text{Me}_2\text{CH}_2^+$), 166 (6, SNAsMe_3^+), 151 (7, SNAsMe_2^+), 137 (11, SAsMe_2^+), 105 (37, AsMe_2^+), 90 (23, AsMe^+).

Bis(di-tert-butylarsino)schwefeldiimid (3b): Rotorange Kristalle, Schmp. 67 °C; Ausb. 1.18 g (75%). – UV/VIS (Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 240 (4.03), 300 (3.76), 390 (sh) nm (3.17). – MS: m/e = 439 (0.7%, $\text{M}^+ + 1$), 381 (12, $\text{SN}_2\text{As}_2t\text{Bu}_3^+$), 325 (16, $\text{SN}_2\text{As}_2t\text{Bu}_2\text{H}^+$), 269 (23, $\text{SN}_2\text{As}_2t\text{BuH}_2^+$), 213 (26, $\text{SN}_2\text{As}_2\text{H}_3^+$), 57 (100, C_4H_9^+).

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{As}_2\text{N}_2\text{S}$ (438.4) Ber. C 43.84 H 8.28 N 6.39 S 7.31

Gef. C 43.14 H 8.23 N 6.28 S 7.34

Bis(dicyclohexylarsino)schwefeldiimid (3c): Orange Kristalle, Schmp. 57 °C; Ausb. 1.27 g (65%). – MS: m/e = 544 (0.6%, $\text{M}^+ + 1$), 460 (100, $\text{SN}_2\text{As}_2(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3\text{H}^+$), 378 (2, $\text{SN}_2\text{As}_2(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{H}_2^+$), 377 (15, $\text{SN}_2\text{As}_2(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{H}^+$), 295 (12, $\text{SN}_2\text{As}_2(\text{c-C}_6\text{H}_{11})\text{H}_2^+$), 213 (18, $\text{SN}_2\text{As}_2\text{H}_3^+$), 211 (10, $\text{SN}_2\text{As}_2\text{H}^+$), 83 (33, $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$), 55 (68, C_4H_7^+).

$\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{As}_2\text{N}_2\text{S}$ (542.5) Ber. C 53.13 H 8.18 N 5.16 S 5.91

Gef. C 53.04 H 8.08 N 5.24 S 5.84

Bis(diphenylarsino)schwefeldiimid (3d): Gelbe Kristalle, Schmp. 120 °C; Ausb. 1.31 g (70%). – MS: m/e = 520 (3.3%, $\text{M}^+ + 2$), 519 (12, $\text{M}^+ + 1$), 518 (44, M^+), 472 (84, $\text{NAs}_2\text{Ph}_4^+$), 441 (33, $\text{SN}_2\text{As}_2\text{Ph}_3^+$), 289 (20, $\text{SN}_2\text{As}_2\text{Ph}_2^+$), 243 (22, NAsPh_2^+), 229 (86, AsPh_2^+), 227 (100, As_2Ph^+), 166 (84, NAsPh^+), 152 (66, AsPh^+), 77 (23, C_6H_5^+), 51 (16, C_4H_3^+), 39 (4, C_3H_3^+).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{As}_2\text{N}_2\text{S}$ (518.3) Ber. C 55.61 H 3.89 N 5.40 S 6.19

Gef. C 55.53 H 3.93 N 5.44 S 6.17

Bis(di-tert-butylstibino)schwefeldiimid (4b): Gelborange Kristalle, Zers.-P. 70 °C; Ausb. 0.96 g (50%). – MS: m/e = 533 (1%, $\text{M}^+ + 1$), 475 (10, $\text{SN}_2\text{Sb}_2t\text{Bu}_3^+$), 419 (18, $\text{SN}_2\text{Sb}_2t\text{Bu}_2\text{H}^+$), 363 (17, $\text{SN}_2\text{Sb}_2t\text{BuH}_2^+$), 307 (29, $\text{SN}_2\text{Sb}_2\text{H}_3^+$), 57 (100, C_4H_9^+).

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{SSb}_2$ (532.0) Ber. C 36.12 H 6.82 N 5.27 S 6.02

Gef. C 35.63 H 7.15 N 5.23 S 6.00

Bis(di-tert-butylbismutino)schwefeldiimid (5b): Bei der Darstellung von **5b** darf nach der Zugabe von $t\text{Bu}_2\text{BiBr}$ zur Suspension von K_2SN_2 (**1**) die auf -40°C gekühlte Reaktionsmischung nur 1 h gerührt werden. Bei rascher Aufarbeitung werden gelbe Kristalle erhalten, die sich schon bei Raumtemp. langsam zersetzen. Ausb. 0.25 g (10%). – MS: m/e = 649 (3%, $\text{SN}_2\text{Bi}_2t\text{Bu}_3^+$), 593 (5, $\text{SN}_2\text{Bi}_2t\text{Bu}_2\text{H}^+$), 537 (3, $\text{SN}_2\text{Bi}_2t\text{BuH}_2^+$), 536 (3, $\text{SN}_2\text{Bi}_2t\text{BuH}^+$), 479 (13, $\text{SN}_2\text{Bi}_2\text{H}^+$), 266 (2, $\text{Bi}t\text{Bu}^+$), 57 (94, C_4H_9^+), 56 (41, C_4H_8^+), 41 (100, C_3H_5^+).

¹⁾ R. Appel und J. Kohnke, *Acyclische Schwefel-Stickstoff-Verbindungen* (Kap. 37) in *Methodicum Chemicum*, Bd. 7, S. 765 ff. (773–775), Thieme, Stuttgart 1976.

²⁾ G. Kresze und W. Wucherpennig, *Angew. Chem.* **79**, 109 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 149 (1967).

³⁾ G. Brands und A. Golloch, *Z. Naturforsch., Teil B* **37**, 568 (1982).

⁴⁾ H. C. Buchholt, A. Senning und P. Kelly, *Acta Chem. Scand.* **23**, 1279 (1969).

⁵⁾ A. Haas und P. Schott, *Angew. Chem.* **79**, 322 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 370 (1967).

⁶⁾ G. Brands und A. Golloch, *Z. Naturforsch., Teil B* **36**, 551 (1981).

⁷⁾ ^{7a)} H. W. Roesky und E. Janßen, *Angew. Chem.* **88**, 24 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 39 (1976). – ^{7b)} A. Gieren, B. Dederer, H. W. Roesky und E. Janßen, *Angew. Chem.* **88**, 853 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 783 (1976).

⁸⁾ Vgl. T. Chivers, M. N. S. Rao und J. F. Richardson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 982; N. Burford, T. Chivers, P. W. Codding und R. T. Oakley, *Inorg. Chem.* **21**, 982 (1982).

⁹⁾ O. J. Scherer und R. Wies, *Angew. Chem.* **83**, 882 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 812 (1971).

- ¹⁰⁾ *N. W. Alcock, E. M. Holt, J. Kuyper, J. J. Mayerle und G. B. Street*, Inorg. Chem. **18**, 2235 (1979).
- ¹¹⁾ *M. Herberhold und W. Ehrenreich*, Angew. Chem. **94**, 637 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 633 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 1346.
- ¹²⁾ *R. Meij, A. Oskam und D. J. Stufkens*, J. Mol. Struct. **51**, 37 (1979).
- ¹³⁾ *A. Herbrechtsmeier, F.-M. Schnepel und O. Glemser*, J. Mol. Struct. **50**, 43 (1978).
- ¹⁴⁾ *J. Kuyper, P. H. Isselmann, F. C. Mijhoff, A. Spelbos und G. Renes*, J. Mol. Struct. **29**, 247 (1975).
- ¹⁵⁾ *G. Leandri, V. Busetti, G. Valle und M. Mammi*, J. Chem. Soc. D **1970**, 413.
- ¹⁶⁾ *V. Busetti*, Acta Crystallogr., Sect. B **38**, 665 (1982).
- ¹⁷⁾ *A. Gieren und F. Pertlik*, Abstr. of the Second European Crystallogr. Meeting, Keszthely (Ungarn), **1974**, 303.
- ¹⁸⁾ *K. Raghavachari und R. C. Haddon*, J. Phys. Chem. **87**, 1308 (1983).
- ¹⁹⁾ *J. R. Grunwell, C. F. Hoyng und J. A. Rieck*, Tetrahedron Lett. **1973**, No 26, 2421.
- ²⁰⁾ *F. P. Olsen und J. C. Barrick*, Inorg. Chem. **12**, 1353 (1973).
- ²¹⁾ *M. Herberhold, W. Ehrenreich, K. Guldner, W. Jellen, U. Thewalt und H.-P. Klein*, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 1383 (1983).
- ²²⁾ *W. Ehrenreich, M. Herberhold, G. Süß-Fink, H.-P. Klein und U. Thewalt*, J. Organomet. Chem. **248**, 171 (1983).
- ²³⁾ *O. J. Scherer und G. Schieder*, Chem. Ber. **101**, 4184 (1968).
- ²⁴⁾ *A. Tzschach und W. Deylig*, Z. Anorg. Allg. Chem. **336**, 36 (1965).
- ²⁵⁾ *K. Issleib, B. Hamann und L. Schmidt*, Z. Anorg. Allg. Chem. **339**, 298 (1965).
- ²⁶⁾ *G. P. van der Kelen*, Bull. Soc. Chim. Belg. **65**, 343 (1956).
- ²⁷⁾ *A. Tzschach und W. Lange*, Z. Anorg. Allg. Chem. **326**, 280 (1964).
- ²⁸⁾ *H. Schumann und H. J. Breunig*, J. Organomet. Chem. **87**, 83 (1975).
- ²⁹⁾ *A. Marquardt*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**, 2035 (1888).
- ³⁰⁾ *Anmerkung bei der Korrektur (12.2.1984):* Nach der Röntgenstrukturanalyse liegt S(N-AsPh₂)₂ (**3d**) im Festkörper ebenfalls in der Z/Z-Konfiguration vor: *A. Gieren, H. Betz, T. Hübner, V. Lamm, M. Herberhold und K. Guldner*, Z. Anorg. Allg. Chem. (1984), im Druck.

[288/83]