

Beiträge zur Chemie und Strukturchemie von Tris(diphenylphosphino)ethen und 1,1,4,4-Tetrakis(diphenylphosphino)-1,3-butadien

Hubert Schmidbaur*, Christos Paschalidis, Oliver Steigelmann, Dallas L. Wilkinson und Gerhard Müller

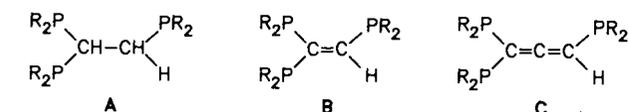
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 21. März 1989

Key Words: Tris(diphenylphosphino)ethene derivatives / 1,1,4,4-Tetrakis(diphenylphosphino)-1,3-butadiene derivatives / Molybdenum complex

Das durch basenkatalysierte Addition von Ph_2PH an $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPPh}_2$ erhaltene Tris(diphenylphosphino)ethen (**1**) reagiert mit 2 Äquivalenten $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$ zu 1,1-Bis(boranatodiphenylphosphonio)-2-(diphenylphosphino)ethen (**2**). Die Behandlung von **1** mit Iodmethan liefert neben nicht näher untersuchten Spaltprodukten das Monoquartärsalz **3**, in dem die Oniumfunktion am mittleren der drei Phosphoratome auftritt. Die Kristallstruktur wurde röntgenographisch bestimmt. Bei Behandlung von **1** mit Schwefel entsteht das Trisulfid **4**. — Bei der Darstellung von **1** wird als Nebenprodukt 1,1,4,4-Tetrakis(diphenylphosphino)-1,3-butadien (**5**) gebildet. Die Substitution in den 1,1,4,4-Positionen wurde ebenfalls durch Röntgenstrukturanalyse des Tetrasulfids **6** bestätigt, das durch Reaktion von **5** mit elementarem Schwefel darstellbar ist. **5**, dessen Bildungsmechanismus noch nicht geklärt ist, reagiert mit 2 Äquivalenten $\text{Mo}(\text{CO})_6$ zum zweikernigen Molybdänkomplex **7**.

Phosphane spielen als Liganden für d-Block-Metalle und als Ausgangsstoffe für zahlreiche phosphororganische Verbindungen eine bedeutende Rolle. Von besonderem Interesse sind dabei die multifunktionellen Vertreter, die sowohl chelatisierende als auch verbrückende Funktionen ausüben können. Unter diesem Gesichtspunkt haben wir uns in jüngster Zeit mit Phosphanen beschäftigt, die in verschiedener Weise difunktionell auftreten können, also *ambidenten* Charakter besitzen¹⁾. Einfache Beispiele dafür sind dreifach Phosphino-substituierte Ethane (**A**), Ethene (**B**) und Allene (**C**), wobei in **B** und **C** in Form der C=C-Doppelbindungen noch zusätzliche reaktive Zentren vorhanden sind, was insbesondere bei Aktivierung durch Komplexierung oder Quartärisierung zu einer Reihe von unerwarteten Reaktionsweisen führen kann²⁾.



Für die dreifach mit dem Diphenylphosphan-Rest substituierten Vertreter von **A**, **B** und **C** konnten mittlerweile Syntheserouten mit sehr guten Ausbeuten entwickelt werden, über die bereits ausführlich berichtet worden ist^{1a,d)}.

Bei der Darstellung von Tris(diphenylphosphino)ethen (**1**) über die basenkatalysierte Hydrophosphorylierung³⁾ von Bis(diphenylphosphino)ethin war insbesondere bei erhöhter

Contributions to the Chemistry and Structures of Tris(diphenylphosphino)ethene and 1,1,4,4-Tetrakis(diphenylphosphino)-1,3-butadiene

Reaction of tris(diphenylphosphino)ethene (**1**), obtained by base-catalyzed hydrophosphorylation of $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPPh}_2$ with Ph_2PH , with 2 equivalents of $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$ affords 1,1-bis(boranatodiphenylphosphonio)-2-(diphenylphosphino)ethene (**2**). Methylation of **1** with MeI gives the monoquaternary salt **3**, the molecular structure of which was determined by X-ray crystallography. A trisulfide **4** is available by treatment of **1** with elemental sulfur. — 1,1,4,4-Tetrakis(diphenylphosphino)-1,3-butadiene (**5**) was isolated as a byproduct in the synthesis of **1**. 1,1,4,4-substitution was established by X-ray analysis of the tetrasulfide **6**, obtained by treatment of **5** with elemental sulfur. Reaction of **5** with 2 equivalents of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ yields the symmetrical, dinuclear complex **7**.

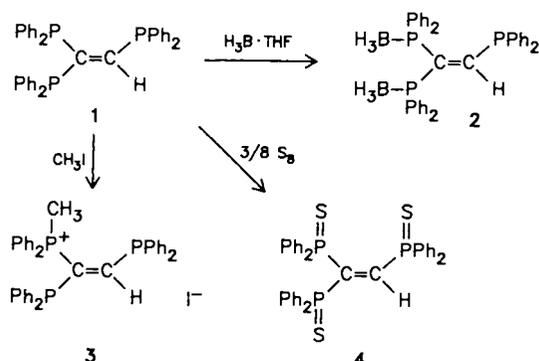
Reaktionstemperatur in reproduzierbarer Weise die Bildung eines gelben, mikrokristallinen Nebenprodukts (**5**) beobachtet worden, bei dem es sich aufgrund analytischer und spektroskopischer Daten um ein Tetrakis(diphenylphosphino)-butadien handeln mußte, dessen Bildungsweise und Konstitution aber ungeklärt blieben^{1a)}.

Über die endgültige Sicherung der Konstitution dieses Nebenprodukts **5** und einige seiner Reaktionen sowie über Derivate von Verbindung **1** wird im folgenden berichtet.

Reaktionen von 1,1,2-Tris(diphenylphosphino)ethen (**1**)

Verbindung **1** addiert bei Umsetzung mit $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$ in THF bei -70°C zwei Äquivalente Boran unter Bildung

Schema 1



von 1,1-Bis(borandatodiphenylphosphonio)-2-(diphenylphosphino)ethen (**2**) (Schema 1), für das anhand der spektroskopischen und analytischen Daten die angegebene Struktur vorgeschlagen wird. Auch wenn das Boran-Reagens im starken Überschuß angeboten wird, wird als einziges Reaktionsprodukt in mehr als 75proz. Ausbeute Verbindung **2** isoliert. Ein dreifaches Boran-Addukt wird ebensowenig gefunden wie ein einfaches Boran-Addukt.

Die Umsetzung von **1** mit Iodmethan in Toluol nimmt, wie schon entsprechend bei anderen multifunktionellen Phosphanen mit C=C-Doppelbindung²⁾, aber auch bei dem gesättigten dreifach Phosphan-substituierten Ethan-Analogen beobachtet^{1a)}, einen sehr unübersichtlichen Verlauf. Auch bei wechselnder Stöchiometrie des Ansatzes und veränderter Reaktionstemperatur wird neben einer Reihe von Spaltprodukten jeweils nur die monoquartärisierte Spezies **3** isoliert (Schema 1, Ausbeute 25%). Die Struktur des Kations von **3**, durch Röntgenbeugung an den aus Methanol erhaltenen Einkristallen der Zusammensetzung $3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ bestimmt, ist in Abb. 1 wiedergegeben. Das Ergebnis zeigt, daß bei der Reaktion mit Iodmethan überraschenderweise das mittlere der drei Phosphoratome methyliert wird. Aus sterischen Gründen war – wie z. B. bei Tris(diphenylphosphino)allen^{1d)} auch beobachtet – eine Quartärisierung der nicht geminal stehenden Phosphangruppe erwartet worden.

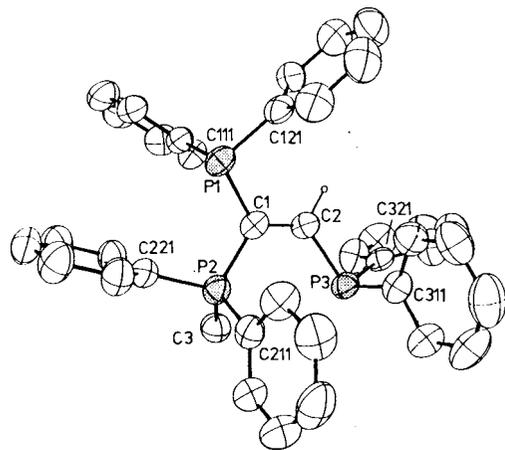


Abb. 1. Molekülstruktur des Kations von Verbindung **3** (mit Atomnumerierung)

Ein Vergleich der Strukturdaten des Quartärsalzes mit denen des korrespondierenden Phosphans **1**^{1a)} zeigt keine prinzipiellen Veränderungen der Konfiguration des Ethengerüsts auf. Auch die Konformationsdetails, d. h. die Änderungen der Torsionswinkel, sind nur gradueller Natur. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Behandlung von **1** mit drei Äquivalenten elementarem Schwefel in Tetrahydrofuran liefert in glatter Reaktion und 85proz. Ausbeute das Trisulfid **4**, das aus Aceton/Methanol kristallin erhalten wird (Schema 1) und anhand seiner spektroskopischen und analytischen Daten leicht und zweifelsfrei identifiziert werden kann.

Tab. 1. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von Verbindung **3**

C2-C1	1.342(4)	P1-C1	1.854(3)
P2-C1	1.812(3)	P3-C2	1.840(3)
P2-C3	1.807(3)	P1-C121	1.828(3)
P1-C111	1.824(3)	P2-C221	1.792(3)
P2-C211	1.798(3)	P3-C321	1.826(3)
P3-C311	1.831(3)	P1-C1-C2	124.0(2)
P1-C1-C2	124.0(2)	P2-C1-C2	121.3(2)
P2-C1-P1	113.0(2)	P3-C2-C1	125.7(3)
C121-P1-C1	102.2(1)	C111-P1-C1	102.9(1)
C121-P1-C111	104.5(1)	C211-P2-C1	108.2(1)
C211-P2-C1	107.9(2)	C3-P2-C1	112.3(1)
C221-P2-C211	110.4(1)	C3-P2-C221	106.7(2)
C3-P2-C211	111.3(2)	C311-P3-C2	99.6(1)
C311-P3-C2	99.6(1)	C321-P3-C311	104.5(1)
C321-P3-C311	104.5(1)	C111-P1-C1-C2	102.13
C111-P1-C1-C2	102.13	C121-P1-C1-C2	-6.09
C121-P1-C1-C2	-6.09	C211-P2-C1-C2	66.59
C211-P2-C1-C2	66.59	C221-P2-C1-C2	-174.02
C221-P2-C1-C2	-174.02	C3-P2-C2-C1	-56.46
C3-P2-C2-C1	-56.46	C311-P3-C2-C1	-102.85
C311-P3-C2-C1	-102.85	C321-P3-C2-C1	150.48
C321-P3-C2-C1	150.48		

Reaktionen von 1,1,4,4-Tetrakis(diphenylphosphino)-1,3-butadien (**5**)

Wie eingangs erwähnt, wurde bei der Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}_2$ mit $\text{Ph}_2\text{PH}/t\text{BuOK}$, die hauptsächlich **1** liefert, ein gelbes, mikrokristallines Nebenprodukt erhalten, bei dem es sich aufgrund der analytischen und spektroskopischen Befunde um ein Tetrakis(diphenylphosphino)-butadien handeln mußte, dessen Konstitution sich aber anhand der spektroskopischen Daten nicht zweifelsfrei ermitteln ließ. Die beste Ausbeute an diesem Nebenprodukt wird bei erhöhter Reaktionstemperatur erhalten, sie überschreitet jedoch nie 10%. Da von der Verbindung selbst keine geeigneten Einkristalle erhalten werden konnten, wurde sie mit

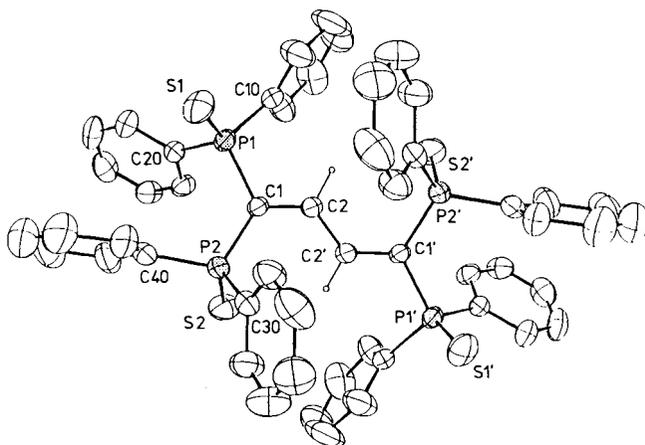


Abb. 2. Molekülstruktur von Verbindung **6** (mit Atomnumerierung)

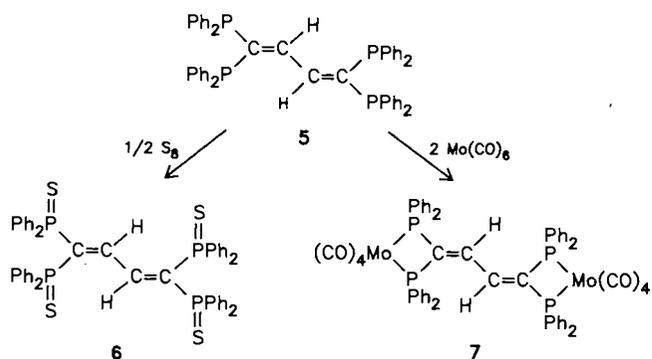
Tab. 2. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von Verbindung 6

C2-C1	1.343(4)	P1-C1-P2	121.5(1)
P1-S1	1.944(1)	P1-C1-C2	117.3(2)
P1-C1	1.827(3)	S1-P1-C1	111.3(1)
C2-C2'	1.469(5)	C1-P1-C10	106.4(1)
P2-S2	1.950(1)	C1-P1-C20	105.1(1)
P2-C1	1.846(1)	S2-P2-C1	110.9(1)
		C1-P2-C30	105.6(1)
P1-C10	1.823(3)	C1-P2-C40	110.5(1)
P2-C30	1.806(3)	P2-C1-C2	121.1(2)
P1-C20	1.811(3)	S1-P1-C10	112.7(1)
P2-C40	1.828(4)	S1-P1-C20	115.6(1)
		C10-P1-C20	104.9(1)
S1-P1-C1-C2	-110.89	S2-P2-C30	112.7(1)
S1-P1-P2-S2	167.80	S2-P2-C40	113.2(1)
S2-P2-C1-C2	-68.68	C30-P2-C40	103.5(2)

vier Äquivalenten elementarem Schwefel zum Tetrasulfid **6** umgesetzt (Schema 2), das sich aus Chloroform in großen, gelben Kristallen erhalten ließ. Die Struktur dieses Derivats, das mit einem Molekül Kristall-Chloroform kristallisiert, konnte röntgenographisch ermittelt werden (Abb. 2, Tab. 2).

Entgegen zunächst geäußerter Vermutungen^{1a)} ist das Butadien-Gerüst in Verbindung **6** in den Positionen 1,1,4,4 substituiert. Eine analoge Anordnung ist nun auch für die schwefelfreien Substituenten der Ausgangsverbindung **5** anzunehmen. Die Entstehung dieser Verbindung **5** anstelle des ursprünglich angenommenen 1,2,3,4-Tetrakis(phosphino)butadien-Isomeren bei der Hydrophosphorylierung von Bis(diphenylphosphino)ethin kommt unerwartet, und der Bildungsmechanismus ist noch ungeklärt.

Schema 2



Es können mehrstufige Sequenzen von nucleophilen Substitutionen und Eliminierungen sowie von radikalischen Prozessen formuliert werden, unter denen aber zunächst nicht unterschieden werden kann. Die in nennenswerten Anteilen reproduzierbar nachgewiesenen Nebenprodukte Ph_2PPPPh_2 sowie *cis*- und *trans*- $Ph_2P-CH=CH-PPh_2$ sind mit beiden Mechanismen vereinbar.

Das Molekül **6** liegt in der *s-trans*-Konfiguration vor und besitzt eine kristallographische zweizählige Achse senkrecht zum planaren Butadiensystem. Die C-C-Bindungslängen des Butadiengerüsts [C1-C2 = 1.343(4), C2-C2' = 1.469(5) Å] sind mit denen im unsubstituierten Butadien gut

vergleichbar⁴⁾. Eine nennenswerte Delokalisation der π -Elektronen unter Einbeziehung der P=S-Einheiten ist also nicht erkennbar. Die Schwefelatome der geminalen P=S-Gruppen liegen – vermutlich aus sterischen Gründen und als Folge der Dipol-Dipol-Wechselwirkung der P=S-Einheiten – oberhalb bzw. unterhalb der Molekülebene (Diederwinkel S1-P1-P2-S2 = 167.8°).

Die Strukturbestimmung von **6** hat ergeben, daß in Verbindung **5** offenbar ein Komplexligand vorliegt, der zwei 1,1-Bis(diphenylphosphino)ethen-Einheiten in einem Molekül vereinigt. Ähnlich wie z.B. Tetrakis(diphenylphosphino)allen⁵⁾ kann **5** sowohl als chelatisierender als auch als verbrückender Ligand fungieren. Die Umsetzung von **5** mit zwei Äquivalenten $Mo(CO)_6$ in Tetrahydrofuran liefert entsprechend den zweikernigen Molybdänkomplex **7**. Die geringe Löslichkeit des Produkts erschwerte zwar die NMR-spektroskopischen Untersuchungen, doch sind die analytischen und IR-spektroskopischen Daten gut mit der vorgeschlagenen Struktur vereinbar.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Hoechst AG, Knapsack. Herrn J. Riede danken wir für die Erstellung der kristallographischen Datensätze.

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter reinem, trockenem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte und Lösungsmittel waren entsprechend vorbehandelt. Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte: ¹H-NMR: Jeol JNM-GX 270 (270.05 MHz); ¹³C-NMR: Jeol JNM-FX 60 (15.00 MHz) und JNM-GX 270 (67.80 MHz), interner Standard war jeweils das Lösungsmittel, umgerechnet auf TMS. – ³¹P-NMR: Bruker XL 90 (36.43 MHz) und Jeol JNM-GX 270 (109.40 MHz), Standard 85proz. H₃PO₄ (ext.). – MS: Varian MAT 311 A. – IR: Spektrometer Perkin Elmer 577.

1,1-Bis(boranatodiphenylphosphonio)-2-(diphenylphosphino)ethen (2): Eine Lösung von 0.50 g 1,1,2-Tris(diphenylphosphino)ethen (**1**)^{1a)} (0.86 mmol) in 20 ml THF wird bei –70°C mit 2.66 ml einer 1 M Tetrahydrofuran-Boran-Lösung (in THF) (2.66 mmol) versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird mit heißem Hexan behandelt, der verbleibende Feststoff abfiltriert und aus Hexan/Dichlormethan umkristallisiert. Farblose Kristalle. Ausb. 0.40 g (76%), Schmp. 158–160°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.1–1.7 (m, N = 187.7 Hz, BH₃, 6H), 7.1–7.9 (m, C₆H₅/HC=, 31H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 127.3–134.0 (mehrere Signale, keine Zuordnung, C₆H₅), 136.6 [d, ¹J(PC) = 14.5 Hz, C_{ipso}], 139.9 (ddd, J = 31.3, 24.9 und 21.0 Hz, CHP), 163.4 (d, br, J = 30.5 Hz, CP₂). – ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = –28.8 [dd, ³J(P_aP_b) = 8.7, ³J(P_aP_c) = 25.0 Hz, P_a], 23.7 (br. s, P_b), 33.4 (br. s, P_c). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2386 [ν(BH₃)], 1438 cm⁻¹ [ν(BP)].

C₃₈H₃₇B₂P₃ (608.2) Ber. C 75.04 H 6.13 P 15.28
Gef. C 73.70 H 5.73 P 14.45

trans-1,2-Bis(diphenylphosphino)-1-(methylidiphenylphosphonio)ethen-iodid (3): Eine Lösung von 1.7 g **1** (2.93 mmol) in 20 ml Toluol wird bei –30°C mit 0.54 ml Methyljodid (1.24 g, 8.79 mmol), gelöst in 10 ml Toluol, versetzt. Nach Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemp. wird der gebildete gelbe Niederschlag abgetrennt, ge-

trocknet und aus Methanol umkristallisiert. Gelbe Kristalle. Ausb. 0.50 g (25%), Schmp. 125°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.3 [d, ¹J(PH) = 13.2 Hz, CH₃, 3H], 6.9 [t, ³J(PH) = 8.1 Hz, *ortho*-H (P⁺), 4H], 7.1–7.6 (m, C₆H₅, 26H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.4 [dd, ¹J(PC) = 56.1, ³J(PC) = 16.5 Hz, CH₃], 119.7 [d, ¹J(P⁺C) = 87.3 Hz, C-1], 129.0–134.7 (m, C₆H₅), 139.7 [ddd, ¹J(P⁺C) = 69.9, ²J(PC) = 51.5, ²J(PC) = 18.4 Hz, CP₂], 164.7 (br. d, N = 29.4 Hz, CHP). — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = -24.9 [dd, ³J(P_aP_c) = 22.6, ³J(P_aP_b) = 9.9 Hz, P_a], 7.95 [dd, ²J(P_cP_b) = 97.5 Hz, P_c], 19.95 (dd, P_b). C₃₉H₃₄IP₃ (722.5) Ber. C 64.83 H 4.74 P 12.86 Gef. C 63.59 H 5.19 P 11.33

Tris(diphenylthiophosphinyl)ethen (4): Zu einer Lösung von 1.0 g **1** (1.72 mmol) in 20 ml THF werden 0.17 g Schwefel (5.16 mmol) gegeben. Die Suspension wird 12 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Aceton/Methanol umkristallisiert. Farblose Kristalle, Ausb. 0.98 g (85%), Schmp. 205–206°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.4–8.3 (m, C₆H₅/HC=). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 127.2–133.75 (m, C₆H₅), 145.4 [ddd, ¹J(PC) = 40.6, ¹J(PC) = 47.4, ²J(PC) = 6.85 Hz, CP₂], 151.9 [dt, ¹J(PC) = 64.1, ²J(PC) = 4.4 Hz, CHP]. — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 34.4 [dd, ³J(P_aP_c) = 46.6, ³J(P_aP_b) = 21.25 Hz, P_a], 38.6 [dd, ³J(P_bP_c) = 33.9 Hz, P_b], 54.28 (dd, P_c). — IR (KBr): ν̄ = 3049 [ν(C₆H₅)], 1188 cm⁻¹ [ν(P=S)]. — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 676 (14.5, M⁺), 567 (35.6, M⁺ – SPh), 458 [11.08, M⁺ – 2(SPh)], 217 [100, P(S)Ph₂].

C₃₆H₃₁P₃S₃ (676.7) Ber. C 67.44 H 4.62 Gef. C 67.46 H 4.59

1,1,4,4-Tetrakis(diphenylthiophosphinyl)-1,3-butadien (6): Eine Lösung von 0.45 g 1,1,4,4-Tetrakis(diphenylphosphino)-1,3-butadien (**5**) (0.57 mmol) in 100 ml THF wird mit 70 mg Schwefel (2.28 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 4 h unter Rückfluß erhitzt, nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Dichlormethan/THF umkristallisiert. Gelbe Kristalle, Ausb. 0.30 g (58%), Schmp. 318°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.1–8.1 (m, C₆H₅/HC=). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 127.2 [d, ²J(PC) = 13.2 Hz, C-3] und 128.4 [d, ²J(PC) = 12.7 Hz, C-3], 131.1 und 131.7 [d, ⁴J(PC) = 2.9 Hz, C-4], 132.4 [d, ³J(PC) = 10.8 Hz, C-2] und 133.85 [d, ³J(PC) = 11.7 Hz, C-2], 138.7 [dd, ¹J(PC) = 55.3, ¹J(PC) = 51.4 Hz, CP₂], 148.0 [ddd, ²J(PC) = 17.3, ²J(PC) = 13.2, ³J(PC) = 7.3 Hz, HC=]. — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 37.5 [d, J(PP) = 28.0 Hz], 47.5 (d). — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 919 (0.16, M⁺), 887 (1.6, M⁺ – S), 703 (15, M⁺ – PPh₂), 217 [100, P(S)Ph₂].

C₅₂H₄₂P₄S₄ (919.0) Ber. C 67.95 H 4.60 P 13.47

Gef. C 67.25 H 4.73 P 13.44

Octacarbonyl-μ-[1,1,4,4-tetrakis(diphenylphosphino)-1,3-butadien]-dimolybdän(0) (7): Zu einer Lösung von 0.20 g **5** (0.25 mmol) in 50 ml THF werden 0.13 g Hexacarbonylmolybdän (0.50 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 2 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der roten Lösung auf Raumtemp. wird filtriert, der Rückstand mehrfach mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Dunkelroter, mikrokristalliner Feststoff. Ausb. 0.55 g (92%), Schmp. 266°C. — IR (KBr): ν̄ = 2016, 1926, 1879 cm⁻¹ [ν(CO)].

C₆₀H₄₂Mo₂O₈P₄ (1206.7) Ber. C 59.71 H 3.51 Mo 15.90

Gef. C 59.49 H 4.17 Mo 14.25

Röntgenstrukturanalyse von Verbindung 3: Kristalldaten: C₃₉H₃₄IP₃ · CH₃OH, M_r = 754.57, orthorhombisch, Raumgruppe Pca2₁ (Nr. 29), a = 17.921(2), b = 9.927(1), c = 20.643(2) Å, V = 3672.4 Å³, D_{ber} = 1.365 g/cm³ für Z = 4, μ(Mo-K_α) = 10.2 cm⁻¹, F(000) = 1536, T = 23°C, Mo-K_α-Strahlung, λ = 0.71069 Å, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer. — Von einem in ein Markröhrchen unter Argon eingeschmolzenen Einkristall (0.15 · 0.25 ·

0.5 mm³) von 3 · CH₃OH wurden die Intensitäten von 7871 Reflexen vermessen. Nach Lp-Korrektur verblieben 7174 unabhängige Strukturaktoren, von denen 5664 mit F_o ≥ 4.0σ(F_o) als beobachtet eingestuft und für alle weiteren Rechnungen verwendet wurden (scan: θ – 2θ, Δω = 0.8 + 0.35 tan θ, (sin θ/λ_{max}) = 0.615 Å⁻¹, +h, +k, ±l). Die Strukturlösung erfolgte durch Direkte Methoden (SHELXS-86). Das olefinische H-Atom konnte isotrop verfeinert werden, die Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert. R (R_w) = 0.029 (0.024) [w = 1/σ²(F_o)], SHELXL-76 für 409 Parameter. Die Restelektronendichte betrug +0.44 eÅ⁻³. Tab. 3 enthält die Atomkoordinaten, Tab. 1 ausgewählte Abstände und Winkel⁶⁾.

Tab. 3. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von Verbindung **3** [$U_{eq} = (U_1 \cdot U_2 \cdot U_3)^{1/3}$; U_1, U_2, U_3 sind die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix; Standardabweichungen in Klammern)

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U (eq.)
I	0.09342(1)	0.12650(2)	0.02320	0.090
C1	0.0389(2)	0.5458(3)	0.3382(2)	0.052
C2	-0.0172(2)	0.5848(3)	0.2994(2)	0.054
P1	0.13858(5)	0.5825(1)	0.32217(5)	0.059
C111	0.1582(2)	0.7222(3)	0.3771(2)	0.051
C112	0.1048(2)	0.8086(4)	0.4009(2)	0.067
C113	0.1252(2)	0.9092(4)	0.4453(2)	0.083
C114	0.1969(3)	0.9220(4)	0.4648(2)	0.067
C115	0.2512(2)	0.8367(5)	0.4405(2)	0.061
C116	0.2322(2)	0.7365(4)	0.3971(2)	0.061
C121	0.1351(2)	0.6599(4)	0.2419(2)	0.057
C122	0.1282(2)	0.7959(4)	0.2303(2)	0.060
C123	0.1294(2)	0.8437(4)	0.1673(2)	0.084
C124	0.1367(2)	0.7567(6)	0.1154(2)	0.096
C125	0.1430(2)	0.6213(6)	0.1272(2)	0.107
C126	0.1426(2)	0.5715(4)	0.1893(2)	0.087
P2	0.02543(5)	0.41715(8)	0.39935(5)	0.056
C211	0.0074(2)	0.2605(3)	0.3585(2)	0.063
C212	0.0385(2)	0.2397(3)	0.2974(2)	0.079
C213	0.0211(2)	0.1221(4)	0.2640(2)	0.094
C214	-0.0240(3)	0.0279(4)	0.2920(3)	0.100
C215	-0.0523(3)	0.0473(4)	0.3526(2)	0.079
C216	-0.0379(2)	0.1638(4)	0.3855(2)	0.067
C221	0.1092(2)	0.4055(3)	0.4464(2)	0.057
C222	0.1245(2)	0.5002(3)	0.4936(2)	0.067
C223	0.1889(2)	0.4919(3)	0.5295(2)	0.074
C224	0.2381(2)	0.3885(4)	0.5191(3)	0.082
C225	0.2238(2)	0.2946(4)	0.4716(2)	0.093
C226	0.1599(2)	0.3019(4)	0.4358(2)	0.075
C3	-0.0489(2)	0.4587(4)	0.4550(2)	0.070
P3	-0.11182(4)	0.51271(9)	0.29867(5)	0.053
C311	-0.1051(2)	0.4079(3)	0.2259(2)	0.063
C312	-0.0507(2)	0.4235(4)	0.1785(2)	0.071
C313	-0.0446(2)	0.3308(4)	0.1283(2)	0.094
C314	-0.0952(3)	0.2260(5)	0.1229(2)	0.110
C315	-0.1496(3)	0.2130(4)	0.1687(3)	0.089
C316	-0.1555(2)	0.3006(4)	0.2206(2)	0.071
C321	-0.1651(2)	0.6600(3)	0.2728(2)	0.054
C322	-0.1955(2)	0.6747(4)	0.2111(2)	0.101
C323	-0.2395(3)	0.7848(5)	0.1963(2)	0.135
C324	-0.2530(3)	0.8807(5)	0.2421(3)	0.126
C325	-0.2240(3)	0.8679(4)	0.3025(3)	0.133
C326	-0.1793(2)	0.7566(4)	0.3183(2)	0.094
OSOL	0.0176(2)	0.1649(3)	0.5349(2)	0.104
CSOL	0.0612(3)	0.1782(5)	0.5896(3)	0.117

Röntgenstrukturanalyse von Verbindung 6: Kristalldaten C₅₂H₄₂P₄S₄ · CHCl₃, M_r = 1038.44, monoklin, Raumgruppe C2/c (Nr. 15), a = 16.995(2), b = 16.752(2), c = 19.068(2) Å, β = 105.34(1)°, V = 5235.3 Å³, D_{ber} = 1.317 g/cm³ für Z = 4, μ(Mo-K_α) = 4.8 cm⁻¹, F(000) = 2144, T = 23°C, Mo-K_α-Strahlung, λ = 0.71069 Å, Enraf Nonius CAD4-Diffraktometer. — Von einem in ein Markröhrchen unter Argon eingeschmolzenen Einkristall (0.3 · 0.35 · 0.45 mm³) von 6 · CHCl₃ wurden die integrierten Intensitäten von 6933 Reflexen gemessen. Nach Lp-Korrektur und Mitteln äquivalenter Daten verblieben 4585 unabhängige Strukturaktoren (R_{int} = 0.02), von denen 3408 mit F_o ≥ 4.0σ(F_o) als beobachtet eingestuft und für die weiteren Rechnungen verwendet wurden. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden gelöst

Tab. 4. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von Verbindung 6 (U_{eq} wie in Tab. 3)

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U(eq.)
P1	0.16119(5)	0.72666(5)	0.17385(4)	0.033
P2	-0.02947(5)	0.74413(5)	0.09481(4)	0.042
S1	0.19975(5)	0.83445(5)	0.16489(5)	0.046
S2	-0.09757(5)	0.64925(6)	0.06956(5)	0.059
C2	0.0402(1)	0.7174(2)	0.2425(1)	0.032
C1	0.0547(2)	0.7266(2)	0.1771(2)	0.031
C10	0.2189(2)	0.6765(2)	0.2563(2)	0.045
C11	0.2147(2)	0.5953(2)	0.2658(2)	0.072
C12	0.2616(3)	0.5589(3)	0.3282(2)	0.114
C13	0.3115(3)	0.6037(4)	0.3818(3)	0.120
C14	0.3149(3)	0.6841(4)	0.3735(3)	0.086
C15	0.2699(2)	0.7220(3)	0.3106(2)	0.062
C20	0.1646(2)	0.6590(2)	0.1006(2)	0.040
C21	0.1149(2)	0.5915(2)	0.0865(2)	0.046
C22	0.1183(2)	0.5397(2)	0.0309(2)	0.057
C23	0.1714(2)	0.5555(2)	-0.0113(2)	0.073
C24	0.2212(2)	0.6218(2)	0.0030(2)	0.071
C25	0.2181(2)	0.6738(2)	0.0582(2)	0.049
C30	-0.0848(2)	0.8290(2)	0.1157(2)	0.046
C31	-0.0466(2)	0.8912(2)	0.1594(2)	0.063
C32	-0.0923(3)	0.9567(2)	0.1718(2)	0.085
C33	-0.1751(3)	0.9587(3)	0.1399(2)	0.112
C34	-0.2122(2)	0.8981(3)	0.0962(2)	0.100
C35	-0.1684(2)	0.8323(2)	0.0842(2)	0.069
C40	0.0103(2)	0.7801(3)	0.0203(2)	0.070
C41	0.0319(2)	0.8600(3)	0.0163(2)	0.075
C42	0.0569(3)	0.8856(4)	-0.0430(3)	0.113
C43	0.0606(3)	0.8345(5)	-0.0969(3)	0.146
C44	0.0405(3)	0.7558(4)	-0.0939(3)	0.153
C45	0.0134(2)	0.7269(3)	-0.0348(2)	0.103
CL1	-0.0257(1)	0.5143(2)	0.2021(1)	0.110
CL2	-0.0637(2)	0.4078(2)	0.3058(2)	0.215
CL3	0.0928(1)	0.3979(2)	0.2765(2)	0.138
CCL	0.0138(4)	0.4607(5)	0.2839(4)	0.085

(SHELXS-86, MULTAN-87). Von den 21 unabhängigen H-Atomen wurden 16 gefunden, 5 unter Annahme idealisierter Geometrie berechnet, und das H-Atom von CHCl_3 (1/2 Besetzung, fehlgeordnet um $\bar{1}$) vernachlässigt. Die anisotrope Verfeinerung [302 Parameter, H-Atome konstant, C(CHCl_3) isotrop] konvergierte bei R

(R_w) = 0.047 (0.039) [$w = 1/\sigma^2(F_o)$, SHELX-76]. Die Restelektroendichte betrug $+0.37/-0.34 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Tab. 4 enthält die Atomkoordinaten, Tab. 2 ausgewählte Abstände und Winkel⁶⁾.

CAS-Registry-Nummern

1: 113088-15-6 / 2: 120905-06-8 / 3: 120883-42-3 / 3 · CH_3OH : 120883-46-7 / 4: 120883-43-4 / 5: 120883-44-5 / 6: 120883-45-6 / 6 · CHCl_3 : 120905-05-7 / 7: 120883-47-8

¹⁾ ^{a)} H. Schmidbaur, C. Paschalidis, G. Reber, G. Müller, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1241. — ^{b)} H. Schmidbaur, R. Herr, G. Müller, *Z. Chem.* **24** (1984) 378. — ^{c)} H. Schmidbaur, R. Herr, J. Riede, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2322. — ^{d)} H. Schmidbaur, T. Pollok, G. Reber, G. Müller, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1403. — ^{e)} H. Schmidbaur, T. Pollok, *Angew. Chem.* **98** (1986) 365; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 348.

²⁾ ^{a)} H. Schmidbaur, R. Herr, G. Müller, J. Riede, *Organometallics* **4** (1985) 1208. — ^{b)} G. R. Cooper, D. M. McEwan, B. L. Shaw, *Inorg. Chim. Acta* **76** (1983) L 165. — ^{c)} G. R. Cooper, F. Hassan, B. L. Shaw, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 614. — ^{d)} X. L. R. Fontaine, F. S. M. Hassan, J. S. Higgins, G. B. Jacobsen, B. L. Shaw, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1635. — ^{e)} A. M. Herring, S. J. Higgins, G. B. Jacobson, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 882. — ^{f)} H. Schmidbaur, R. Herr, J. Riede, *Angew. Chem.* **96** (1984) 237; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 247. — ^{g)} H. Schmidbaur, R. Herr, T. Pollok, A. Schier, G. Müller, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3105.

³⁾ R. B. King, P. N. Kapoor, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 4158.

⁴⁾ ^{a)} W. Hangen, M. Tratteberg, *Acta Chem. Scand.* **20** (1966) 1726. — ^{b)} K. Kuchitsu, T. Fukuyama, Y. Morino, *J. Mol. Struct.* **1** (1968) 463.

⁵⁾ T. Pollok, *Dissertation*, Technische Univ. München, 1987, unveröffentlichte Ergebnisse. Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Anforderungen sollten unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53749, der Autoren und des Zeitschriftenzitats erfolgen.

[94/89]