

sten einer quadratischen Struktur von **2** vorgebrachten Argumente sind keineswegs zwingend.

Eingegangen am 16. Dezember 1982,
in veränderter Fassung am 7. Februar 1983 [Z 225]

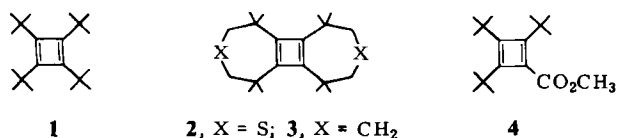
CAS-Registry-Nummern:
2: 66809-05-0.

- [1] T. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* 36 (1980) 343 und zit. Lit.
[2] Röntgen-Strukturanalysen von a) **2** (Raumtemperatur), 3: H. Irngartinger, N. Riegler, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, G. Maier, *Angew. Chem.* 92 (1980) 214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 211; b) **2** (Tiefemperatur): H. Irngartinger, M. Nixdorf, *ibid.* 95 (1983) 415 bzw. 22 (1983) Nr. 5; c) 5: H. Irngartinger, H. Rodewald, *ibid.* 86 (1974) 783 bzw. 13 (1974) 740; d) 6: L. T. J. Delbaere, M. N. G. James, N. Nakamura, S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1973.
[3] W. T. Borden, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7958.
[4] PE-Spektren von a) **2**, 3: E. Heilbronner, T. B. Jones, A. Krebs, G. Maier, K.-D. Malsch, J. Pocklington, A. Schmelzer, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 564; b) 4: G. Lauer, C. Müller, K.-W. Schulte, A. Schweig, G. Maier, A. Alzérreca, *Angew. Chem.* 87 (1975) 194; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 172; c) 5: G. Lauer, C. Müller, K.-W. Schulte, A. Schweig, A. Krebs, *ibid.* 86 (1974) 597 bzw. 13 (1974) 544; d) 6: R. S. Brown, S. Masamune, *Can. J. Chem.* 53 (1975) 972; e) E. Heilbronner, J. P. Maier in C. R. Brundle, A. D. Baker: *Electron Spectroscopy, Theory, Techniques, and Applications*, Vol. 1. Academic Press, London 1977.
[5] O. Ermer, S. Lifson, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4121.

Bindungselektronendichteverteilung im deutlich nicht quadratischen Tetra-*tert*-butylcyclobutadien**

Von Hermann Irngartinger* und Matthias Nixdorf

Durch Röntgen-Strukturanalyse bei Raumtemperatur fanden wir für den nicht planaren Vierring in Tetra-*tert*-butylcyclobutadien **1** fast gleich lange Seiten (1.464 und 1.483 Å)^[1a]. Zwar sind deren Unterschiede in der Größenordnung vom zehnfachen Wert der Standardabweichung noch signifikant, aber die Cyclobutadienderivate **2** bis **4** zeigten deutlich größere Unterschiede von 0.14–0.26 Å^[1]. Um diese Diskrepanz aufzuklären, haben wir an **1** Tieftemperaturmessungen bei –30 und –150 °C durchgeführt und die Raumtemperaturmessung mit einem zweiten Kristall auf einem anderen Diffraktometer wiederholt. Die Wiederholungsmessung ergab in den Fehlergrenzen die gleichen Resultate wie früher. Die Werte bei –30 °C (1.466(2) und 1.491(2) sowie 1.493(2) Å) unterscheiden sich noch nicht gravierend von den Raumtemperaturdaten. Jedoch resultieren aus den Messungen bei –150 °C für die Bindungslängen im Vierring die Werte 1.441(2) und 1.526(1) bzw. 1.527(2) Å mit einer im Vergleich zu den Raumtemperaturdaten größeren Differenz von 0.086 Å (Fig. 1). Kraftfeld-Berechnungen und spektroskopische Befunde sprechen ebenfalls für eine deutlich nicht quadratische Struktur des Vierrings^[2]. Die Konformation von **1** im Kristall ändert sich bei tiefen Temperaturen praktisch nicht; der Faltungswinkel des Vierrings bleibt innerhalb des Meßfehlers gleich (169.9°).



[*] Prof. Dr. H. Irngartinger, M. Nixdorf
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Prof. G. Maier, Dr. K.-D. Malsch und Dr. K. A. Schneider (Universität Gießen) danken wir für Substanzproben.

Aufgrund dieser Ergebnisse nehmen wir an, daß bei Raumtemperatur im Kristall äquilibrierende Effekte am Vierring von **1** wirken, die durch statische oder dynamische Fehlordnung hervorgerufen werden. Da sich die Bindungslängen im Ring bei Raumtemperatur signifikant unterscheiden, muß die Molekülanordnung, bei der die Doppelbindung nahezu parallel zur zweizähligen Drehachse ist, stärker belegt sein als die dazu senkrechte Anordnung mit sonst gleicher Orientierung der Moleküle. Bei –150 °C ist diese Ungleichverteilung der fehlgeordneten Moleküle noch stärker ausgeprägt. Ob ein vollständig geordneter Zustand erreicht wird, ist noch ungeklärt.

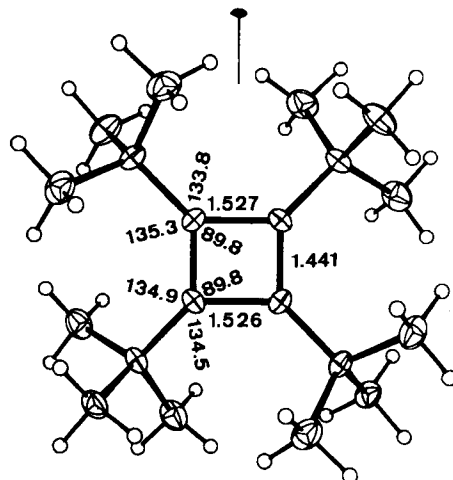


Fig. 1. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Vierrings von **1** bei –150 °C; Standardabweichungen 0.002 Å bzw. 0.1°; Schwingungsellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit. Kristallographische Daten (–150 °C): $a = 17.530(3)$, $b = 9.150(1)$, $c = 11.769(2)$ Å, $\beta = 106.56(2)^\circ$, monokline Raumgruppe C2/c, $Z = 4$. Die zentrische Raumgruppe ergab sich aus statistischen Tests. Versuchsweise Verfeinerung mit Raumtemperaturdaten in der Raumgruppe Cc führte zu einer trapezförmigen Verzerrung des Vierrings. Bis zu $\sin \theta / \lambda = 1.15 \text{ Å}^{-1}$ (MoK_α -Strahlung) 4813 unabhängige Reflexe (davon 3184 beobachtet, $I > 3\sigma(I)$); Verfeinerung der C-Atome mit 953 Reflexen hoher Ordnung ($0.75 < \sin \theta / \lambda < 1.15 \text{ Å}^{-1}$), 11 Reflexe pro Variable; $R = 0.048$ [5].

Wird die Tieftemperaturgeometrie des Vierrings auf die Struktur bei Raumtemperatur übertragen und gleiche Verteilung der beiden Fehlordnungsorientierungen vorausgesetzt, so enthält der thermische Schwingungsanteil von $0.0511(5) \text{ Å}^2$ senkrecht zur Halbierenden des Vierringwinkels und innerhalb der Ringebene einen Beitrag ΔU von nur 0.0009 Å^2 (1.8%), was erklärt, weshalb bei Raumtemperatur praktisch keine Auswirkungen der Äquilibrierung auf die thermischen Parameter der Vierringatome zu beobachten waren. Dieser Wert ist kleiner, als anhand der Daten von **3**^[1a] berechnet wird (0.0083 Å^2). Der Wert für **1** müßte höher angesetzt werden, wenn bei tiefen Temperaturen ein nicht vollständig geordneter Zustand vorliegt.

Nach der „X–X“-Methode^[3] haben wir mit den Tieftemperaturdaten (–150 °C) die Bindungselektronendichteverteilung in **1** experimentell bestimmt (Fig. 2). Die Dichtemaxima der Vierringbindungen sind von den Bindungsachsen nach außen verschoben, so daß ähnlich wie bei **2**^[4] gebogene Bindungen vorliegen. Die Einfachbindung (Verschiebung 0.20 Å) ist stärker gebogen als die Doppelbindung (0.10 Å). Anders als der Bindungswinkel von 89.8° (Fig. 1) beträgt der Winkel zwischen den Dichtemaxima 111° (Fig. 2). Einfach- und Doppelbindung unterscheiden sich auch in den Höhen der Elektronendichte (0.37 und 0.57 e/Å^3).

Obwohl wir nicht ausschließen können, daß auch bei tiefen Temperaturen noch Äquilibrierungseffekte wirken, treten doch die Unterschiede der beiden Bindungstypen

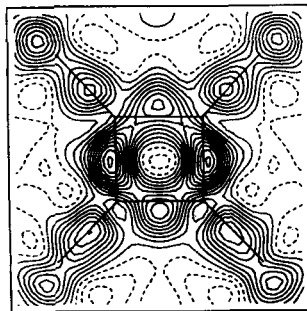


Fig. 2. Deformationsdichten im Vierring von 1 (2231 ΔF -Werte aus dem Bereich $\sin\theta/\lambda < 0.75 \text{ \AA}^{-1}$). Die Konturintervalle betragen 0.05 e/\AA^3 .

des Cyclobutadiensystems in der Elektronendichteverteilung ebenso klar hervor wie bei den Bindungslängen.

Eingegangen am 28. Dezember 1982,
in veränderter Fassung am 25. Februar 1983 [Z 233]

CAS-Registry-Nummern:
1: 66809-05-0.

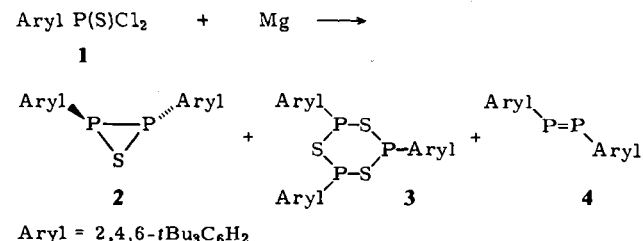
- [1] a) H. Irgartinger, N. Riegler, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, G. Maier, *Angew. Chem.* 92 (1980) 214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 211; b) H. Irgartinger, H. Rodewald, *ibid.* 86 (1974) 783 bzw. 13 (1974) 740; c) L. T. J. Delbaere, M. N. G. James, N. Nakamura, S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1973; d) Übersicht: T. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* 36 (1980) 343.
[2] O. Ermer, E. Heilbronner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) Nr. 5.
[3] P. Coppens, *Angew. Chem.* 89 (1977) 33; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 32.
[4] H. Irgartinger, H.-L. Hase, K.-W. Schulte, A. Schweig, *Angew. Chem.* 89 (1977) 194; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 187.
[5] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50369, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Erste Röntgen-Strukturanalyse eines Thiadiphosphirans**

Von Masaaki Yoshifuji*, Kaori Ando, Katsuhiro Shibayama, Naoki Inamoto, Ken Hirotsu* und Taiichi Higuchi

Phosphorhaltige kleine – besonders dreigliedrige – Ringe sind von aktuellem Interesse^[1a,b]. Baudler et al.^[1c] haben 2,3-Di-*tert*-butyl-1,2,3-thiadiphosphiran synthetisiert, doch gibt es bisher keine Röntgen-Strukturanalyse solcher Verbindungen.

Wir haben die stark raumfüllende 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylgruppe bereits benutzt, um eine PP-Doppelbindung sterisch zu schützen; so konnten wir ein echtes „Phospho-



[*] Dr. M. Yoshifuji, K. Ando, K. Shibayama, Prof. Dr. N. Inamoto
Department of Chemistry, Faculty of Science, The University of Tokyo
Hongo, Tokyo 113 (Japan)

Dr. K. Hirotsu, Prof. Dr. T. Higuchi
Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka City University
Sumiyoshi, Osaka 558 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde teilweise vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (Stipendium No. 543 008 und 57 540 276) unterstützt.

benzol“, das Diphosphon 4, als stabile Verbindung isolieren^[2a].

Wir berichten nun über Herstellung und Charakterisierung von *E*-2,3-Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-1,2,3-thiadiphosphiran 2 und 2,4,6-Tris(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-1,3,5-trithia-2,4,6-triphosphorinan 3^[5], die wir durch Umsetzung von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylthiophosphonsäuredichlorid 1 mit Magnesiumspänen erhielten^[2c,3]. 2 ist farblos, geruchlos, thermisch und photolytisch unempfindlich und auch gegenüber Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff längere Zeit beständig^[4a]. 2 bildet sich auch durch Reaktion von 4 mit Schwefel (60% Ausbeute). Mit Chlor setzt sich 2 fast quantitativ zu 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylphosphonigsäuredichlorid^[2a] um.

Die Ausbeuten an 2, 3^[4b] und 4 (20–60%, 1–8% bzw. 1–40%) hängen vom Verhältnis 1 : Mg ab.

3 wurde von Çetinkaya et al.^[5] schon auf anderem Weg synthetisiert; eine Kristallstrukturanalyse liegt vor.

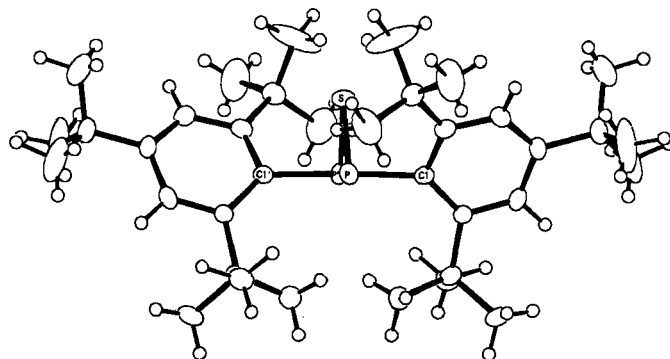


Fig. 1. Struktur von 2 im Kristall. Monoklin, $C2/c$, $a = 18.529(7)$, $b = 9.506(4)$, $c = 20.760(9) \text{ \AA}$, $\beta = 100.4(1)^\circ$, $Z = 4$. $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$, $R = 0.059$ für 1107 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$. Wichtige Bindungslängen und -winkel: P–P 2.249(3), P–S 2.103(3) \AA ; \angle SPP 57.7(1), PSP 64.6(1)°. Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50386, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Das Molekül 2 enthält eine zweizählige kristallographische Achse, die den PSP-Winkel teilt (Fig. 1). Die Atome P, Cl, P' und Cl' bilden eine Ebene (Abweichung 0.02 \AA); der Winkel zwischen einem Benzolring und der Ebene P, Cl, P', Cl' beträgt 59.3° . Die Benzolringe sind bootförmig verzerrt; die größte Verzerrung (14.4°) ist etwas kleiner als in Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)phosphinsäurechlorid (18.5°)^[2b].

Eingegangen am 7. Dezember 1982 [Z 217]

- [1] a) M. Baudler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492; b) H. Quast, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 27 (1979) 120; c) M. Baudler, H. Suchomel, G. Fürstenberg, U. Schings, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1044.
[2] a) M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4587; 104 (1982) 6167; b) *Angew. Chem.* 92 (1980) 405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 399; M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, T. Aoyama, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 3057; c) M. Yoshifuji, S. Nakayama, R. Okazaki, N. Inamoto, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1973, 2065.
[3] Arbeitsvorschrift: 677 mg 1 und 15 mL Tetrahydrofuran wurden 1 h mit 44 mg Mg-Spänen unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels ließen sich durch Chromatographie (Silicagel, Pentan) 283 mg 2, 43 mg 3 und 12 mg 4 isolieren.
[4] a) 2: $\text{Fp} = 131.5\text{--}132^\circ\text{C}$; $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -65.1$ (85% H_3PO_4 ext.); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.11$ (s, 4 H, arom.), 1.60 (s, 36 H, *o*-*t*Bu), 1.25 (s, 18 H, *p*-*t*Bu); MS (m/z) 584 (M^+); M_r ($\text{C}_{24}\text{H}_{30}$): 574.6; UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 291 \text{ nm}$ (6530); b) 3: $\text{Fp} = 170\text{--}171^\circ\text{C}$; $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 91.0$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.35$ (bs, 6 H, arom.), 1.63 (s, 54 H, *o*-*t*Bu), 1.25 (s, 27 H, *p*-*t*Bu); FD-MS (m/z) 924 (M^+).
[5] B. Çetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. J. Thorne, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 691.