

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

des Cyclobutadiensystems in der Elektronendichtevertteilung 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.

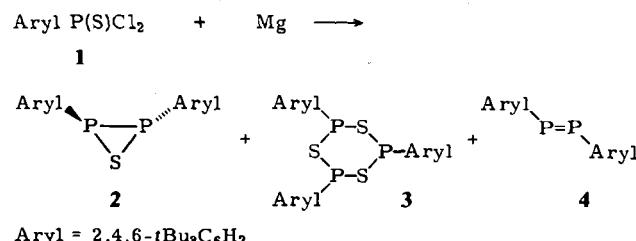
- [1] a) H. Irmgartinger, N. Riegler, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, G. Maier, *Angew. Chem.* 92 (1980) 214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 211; b) H. Irmgartinger, H. Rodewald, *ibid.* 86 (1974) 783 bzw. 13 (1974) 740; c) L. T. J. Delbaere, M. N. G. James, N. Nakamura, S. Masamune, *J. Am. 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. Cappens, *Angew. Chem.* 89 (1977) 33; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 32.
- [4] H. Irmgartinger, 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. 543008 und 57540276) unterstützt.

benzol“, das Diphosphen 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^[3], 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.

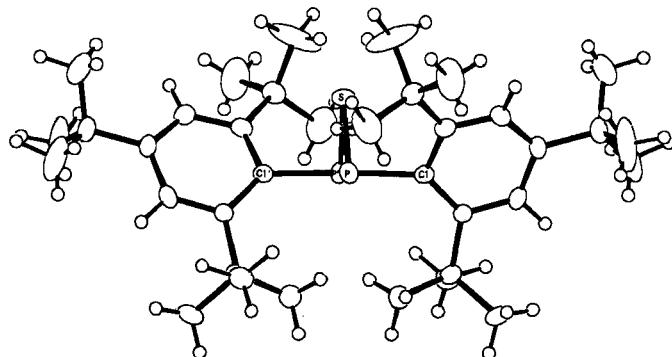


Fig. 1. Struktur von 2 im Kristall. Monoklin, C2/c, $a = 18.529(7)$, $b = 9.506(4)$, $c = 20.760(9)$ Å, $\beta = 100.4(1)$ °, $Z = 4$. MoK_α-Strahlung, $\lambda = 0.7107$ Å, $R = 0.059$ für 1107 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$. Wichtige Bindungslängen und -winkel: P—P 2.249(3), P—S 2.103(3) Å; α SPP 57.7(1), 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, C1, P' und C1' bilden eine Ebene (Abweichung 0.02 Å); der Winkel zwischen einem Benzolring und der Ebene P, C1, P', C1' 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: Fp = 131.5–132 °C; ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = -65.1 (85% H₃PO₄ ext.); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.11 (s, 4 H, arom.), 1.60 (s, 36 H, *o*-tBu), 1.25 (s, 18 H, *p*-tBu); MS (m/z) 584 (M^+); M_r (C₆H₆) = 574.6; UV (CH₂Cl₂): $\lambda_{max}(\epsilon)$ = 291 nm (6530); b) 3: Fp = 170–171 °C; ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 91.0; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.35 (bs, 6 H, arom.), 1.63 (s, 54 H, *o*-tBu), 1.25 (s, 27 H, *p*-tBu); 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.