

Chalkogen-Addukte des Bis(di-*tert*-butylphosphino)schwefeldiimids – Festkörperstruktur von Bis[di-*tert*-butyl(thiophosphinyl)]- und Bis[di-*tert*-butyl(selenophosphinyl)]schwefeldiimid

Max Herberhold*^a, Wolfgang Ehrenreich^a, Alfred Gieren*^b, Helmut Betz^b und Thomas Hübner^b

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

Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung Strukturforschung I,
Arbeitsgruppe für Chemische Kristallographie^b,
Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried

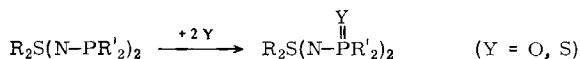
Eingegangen am 4. April 1984

Bis(di-*tert*-butylphosphino)schwefeldiimid, $S(N - PtBu_2)_2$ (**1**), addiert Schwefel und Selen an beide Phosphoratome unter Bildung der neuen Chalkophosphinyl-substituierten Schwefeldiimide $S[N - P(Y)Bu_2]_2$ ($Y = S$ (**2a**), Se (**2b**))). Nach den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen liegen **2a** und **2b** im Festkörper in der unsymmetrischen *Z/E*-Konfiguration vor. Dagegen geben die ^{31}P -NMR-Spektren keinen Hinweis auf eine Nichtäquivalenz der beiden Phosphorsubstituenten in Lösung.

Adducts of Chalcogens with Bis(di-*tert*-butylphosphino)sulfur Diimide – Solid State Structures of Bis[di-*tert*-butyl(thiophosphinyl)]- and Bis[di-*tert*-butyl(selenophosphinyl)]sulfur Diimide

Bis(di-*tert*-butylphosphino)sulfur diimide, $S(N - PtBu_2)_2$ (**1**), adds sulfur and selenium at both phosphorus atoms to give the new chalcophosphinyl-substituted sulfur diimides $S[N - P(Y)Bu_2]_2$ ($Y = S$ (**2a**), Se (**2b**))). According to the single-crystal X-ray structure analyses, **2a** and **2b** are present in the unsymmetrical *Z/E*-configuration in the solid state. However, the ^{31}P NMR spectra give no indication of non-equivalence of the two phosphorus substituents in solution.

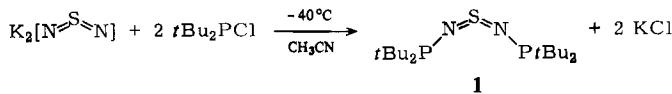
N,N'-Diorganylphosphino-substituierte Schwefel(VI)-diimide des Typs $R_2S(N - PR'_2)_2$ ($R = \text{Alkyl}$; $R' = \text{Alkyl, Phenyl}$)^{1–3} lassen sich durch Umsetzung mit den Chalkogenen Sauerstoff¹⁾ und Schwefel³⁾ in die entsprechenden Chalkophosphinyl-Verbindungen überführen.



Nachdem wir vor kurzem erstmals ein *N,N'*-Diorganylphosphino-substituiertes Schwefel(IV)-diimid, $S(N - PtBu_2)_2$ (**1**), synthetisieren konnten⁴⁾, haben wir seine Reaktivität gegenüber Chalkogenen ebenfalls überprüft. Wir berichten hier über die Addition von Schwefel und Selen an **1** sowie über die Molekülstrukturen von $S[N - P(Y)Bu_2]_2$ ($Y = S$ (**2a**), Se (**2b**))) im Kristall.

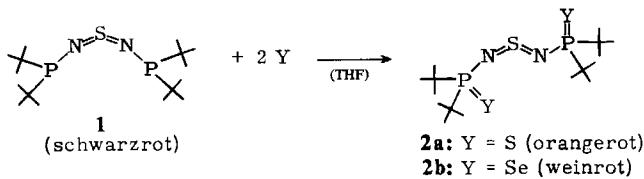
1. Darstellung und spektroskopische Charakterisierung

Bis(*di-tert*-butylphosphino)schwefeliimid (**1**) wird – wie bereits beschrieben⁴⁾ – über das Salz K_2SN_2 ⁵⁾ dargestellt:



Für 1 kann eine Z/Z -Konfiguration angenommen werden, nachdem diese Geometrie für das Arsinoderivat $S(N - AsPh_2)_2$ röntgenographisch gesichert ist⁶. Umsetzungen von 1 mit Übergangsmetallkomplexen, insbesondere die Fragmentierung von 1 in Gegenwart dreikerniger Osmiumcluster⁷ und die Addition an η^5 -Cyclopentadienylhydridometall-Komplexe $CpM(CO)_3H$ ($M = Cr, Mo, W$)⁸ wurden bereits untersucht.

Die Addition von Schwefel oder Selen an die beiden Phosphoratome von **1** verläuft bereits unterhalb von 0°C:



Die thermische Beständigkeit der Schwefeldiimide **2a** und **2b** ist höher, ihre Empfindlichkeit gegenüber einer Hydrolyse der S=N-Doppelbindung ist größer als bei der Stammverbindung **1**.

Es ist bemerkenswert, daß die zu 1 analoge Arsenverbindung $S(N - AsBu_2)_2$ ⁴ unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen Chalkogene nicht addiert. Beim gemischten Schwefeldiimid $tBu_2As(NSN)PtBu_2$ ⁹ erfolgt die Addition von S bzw. Se spezifisch nur an den Phosphor.

In den IR-Spektren von Schwefel(IV)-diimiden, $S(N-R)_2$, wird die antisymmetrische NSN-Valenzschwingung (ν_{as}) als intensive Bande zwischen 1100 und 1300 cm^{-1} beobachtet¹⁰⁻¹³; die zugehörige symmetrische Schwingung (ν_s) tritt als Bande mit geringerer Intensität um $100-150\text{ cm}^{-1}$ niedriger auf. Die NSN-Valenzschwingungs-

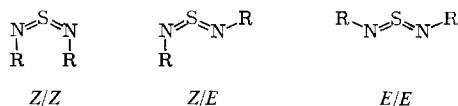
Tab. 1. IR- und NMR-Daten

Schwefeldiimid	IR a)		1H-NMR b)		13C-NMR b)				31P-NMR c)
	N=S=N		$\delta(\text{CH}_3)$ [ppm]	$^3J(\text{P},\text{H})$ [Hz]	$\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ [ppm]	$^1J(\text{P},\text{C})$ [Hz]	$\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ [ppm]	$^2J(\text{P},\text{C})$ [Hz]	
	ν_{as} [cm ⁻¹]	ν_s [cm ⁻¹]							
<u>1</u> S(N-PtBu ₂) ₂	1170	1070	1.16,d	(11.3)	35.4,d	(24.8)	28.4,d	(16.2)	+95.7
<u>2a</u> S(N-P(SiBu ₂) ₂)	1225	1088	1.23,d	(16.5)	40.4,d	(54.7)	27.3,s	(<1)	+99.03
<u>2b</u> S(N-P(Se)tBu ₂) ₂	1221	1081	1.24,d	(16.8)	40.9,d	(44.4)	27.5,d	(2.6)	+98.96

a) KBr-Preßling. b) $[D_8]Toluol.$ c) $CD_2Cl_2.$

banden der Schwefeldiimide **2a** und **2b** werden im erwarteten Bereich gefunden; sie liegen höher als bei der Stammverbindung **1** (Tab. 1).

Für offenkettige Schwefeldiimide lassen sich grundsätzlich – je nach der Konfiguration an den beiden S=N-Doppelbindungen – drei verschiedene Isomere formulieren:



Obwohl die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen zeigen, daß **2a** und **2b** im Festkörper in der unsymmetrischen Z/E-Konfiguration vorliegen, geben die NMR-Spektren keinen Hinweis auf eine Nichtäquivalenz der beiden Phosphorsubstituenten in Lösung. Die ^{31}P -NMR-Spektren von **2a** und **2b** (in CD_2Cl_2) zeigen bis hinab zu -80°C nur ein einziges, scharfes Signal. Das könnte mit dem Vorliegen eines der symmetrischen Isomeren (Z/Z – aus sterischen Gründen aber auszuschließen – bzw. E/E) in Lösung erklärt werden. Möglich ist auch, daß ein in der NMR-Zeitskala rascher Konfigurationswechsel am NSN-Gerüst stattfindet oder daß die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen zu gering sind. Jedenfalls lassen sich temperaturabhängige Isomerisierungsprozesse zwischen den möglichen Konfigurationsisomeren, wie sie bei $\text{S}(\text{N}-\text{Me})_2$ und $\text{S}(\text{N}-t\text{Bu})_2$ im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden können¹⁴⁾, in den ^{31}P -NMR-Spektren von **1**, **2a** und **2b** nicht erkennen (Tab. 1).

Tab. 2. Massenspektren von **2a** und **2b**

	Y = S		Y = Se	
	$\text{S}(\text{N}-\text{P}(\text{S})\text{tBu}_2)_2$ (2a)		$\text{S}(\text{N}-\text{P}(\text{Se})\text{tBu}_2)_2$ (2b)	
	m/e	($I_{\text{rel.}}\%$)	m/e	($I_{\text{rel.}}\%$)
			bez. auf ^{80}Se	
$\text{SN}_2\text{P}_2(\text{Y})_2\text{tBu}_4^+$ (ΞM^+)	414	(48.7)	510	(21.2)
$\text{SN}_2\text{P}_2(\text{Y})\text{tBu}_4^+$				
$\text{SN}_2\text{P}_2(\text{Y})_2\text{tBu}_3^+$	357	(8.7)	453	(9.3)
$\text{SN}_2\text{P}_2(\text{Y})\text{tBu}_3^+$	325	(1.3)	373	(2.0)
$\text{SN}_2\text{P}_2\text{tBu}_3^+$			293	(2.0)
$\text{SN}_2\text{P}_2(\text{Y})_2\text{tBu}_2\text{H}^+$	301	(29.7)	397	(17.3)
$\text{SN}_2\text{P}_2(\text{Y})\text{tBu}_2\text{H}^+$	269	(1.3)	317	(1.3)
$\text{SN}_2\text{P}_2\text{tBu}_2\text{H}^+$	237	(24.7)		
$\text{SN}_2\text{P}_2(\text{Y})_2\text{tBuH}_2^+$	245	(28.7)	341	(16.6)
$\text{SN}_2\text{P}_2(\text{Y})\text{tBuH}_2^+$	213	(2.0)	261	(2.0)
$\text{SN}_2\text{P}_2\text{tBuH}_2^+$	181	(8.0)		
$\text{SN}_2\text{P}_2(\text{Y})_2\text{H}_3^+$	189	(5.3)	285	(4.9)
$\text{SN}_2\text{P}_2(\text{Y})\text{H}_3^+$			229	(3.6)
$\text{SN}_2\text{P}_2\text{H}_3^+$	125	(4.0)	125	(6.6)
C_4H_9^+	57	(100)	57	(100)

Die Massenspektren von **2a** und **2b** enthalten das Molekülion mit hoher Intensität. Die wichtigsten Zerfallsreihen von **2a** und **2b** gehen auf den stufenweisen Verlust von Butylradikalen (*m/e* 57) bzw. von Isobuten (*m/e* 56) zurück; daneben wird auch die Abspaltung des Chalkogens vom Phosphor beobachtet (Tab. 2).

Die Addition von metallischem Tellur an Bis(di-*tert*-butylphosphino)schwefeldiimid (**1**) führt bei -20°C zu einer dunkelbraunen Verbindung **A**, aus der sich bei Raumtemperatur in Lösung rasch ein Tellurspiegel abscheidet. Nach dem Felddesorptions-Massenspektrum ist **A** ein Addukt von **1** mit drei Telluratomen. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird nur ein Phosphorsignal (+84.4 ppm) beobachtet; demnach erscheint eine Acht-Ring-Struktur denkbar, in der eine Te_3 -Kette die beiden Phosphoratome des Schwefeldiimids **1** überbrückt.

Ein deutliches Absinken der NSN-Valenzfrequenzen ($\nu_{\text{as}} 1121, \nu_s 1021 \text{ cm}^{-1}$) im IR-Spektrum von **A** im Vergleich zu **2a** und **2b** (Tab. 1) spricht für eine Verringerung des N = S-Doppelbindungscharakters im NSN-Gerüst von **A**. Die Tellurabspaltung aus **A** lässt sich im Felddesorptions-Massenspektrum beobachten: Bei Erhöhung des Heizstromes (von 3 mA auf 6 mA) entsteht eine um zwei Telluratome ärmere Verbindung.

2. Molekül- und Kristallstrukturen von **2a** und **2b**

Die beiden homologen Schwefeldiimide $\text{S}[\text{N} - \text{P}(\text{Y})\text{tBu}_2]_2$ ($\text{Y} = \text{S}$ (**2a**), Se (**2b**)) sind isostrukturell. In Abb. 1 ist die Molekülstruktur von **2a** dargestellt; abgesehen von den $\text{P} = \text{Y}$ -Abständen unterscheidet sich die Molekülstruktur von **2b** nur unwesentlich. Die Bindungsabstände und -winkel sowie einige ausgewählte Torsionswinkel für **2a** und **2b** werden in Tab. 3 vergleichend zusammengefasst. Wegen der großen Ähnlichkeit der Strukturen von **2a** und **2b** gilt die nachfolgend auf das Thioderivat **2a** bezogene Diskussion analog auch für das Selenoderivat **2b**.

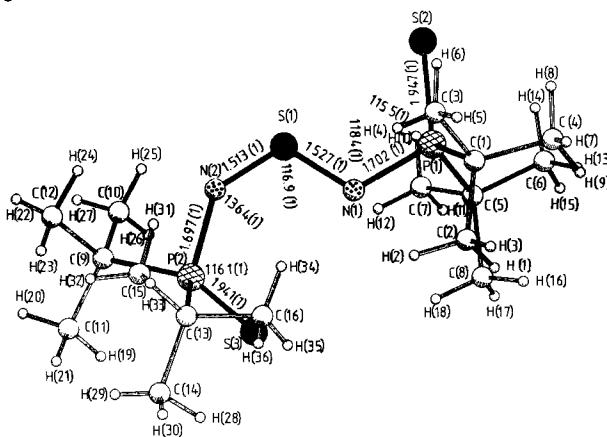


Abb. 1. Molekülstruktur von Bis(di-*tert*-butyl(thiophosphinyl))schwefeldiimid (**2a**). Angegebene Bindungslängen in Å und -winkel in °

Obwohl das Schwefeldiimid-Gerüst zwei voluminöse Phosphinylreste trägt, tritt **2a** in der *Z/E*-Konfiguration, der Normalform für offenkettige Schwefeldiimide¹⁵⁾, und nicht in der sterisch günstigeren *E/E*-Konfiguration auf. (Beispiele für die *E/E*-Konfi-

guration eines Schwefeldiiumids im kristallinen Zustand sind bisher nicht bekannt, die *E*-*E*-Form wird aber im Gleichgewicht in Lösung angenommen¹⁴⁾.) Die Phosphoratome liegen erwartungsgemäß annähernd in der Ebene des NSN-Gerüsts.

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel

a) Bindungsabstände (Å)	b) Bindungswinkel (°)	c) Torsionswinkel von 2a und 2b	
		2a	2b
S(1) -N(1) 1.527(1) 1.529(4)	N(1) -S(1)-N(2) 116.9(3) 116.6(2)	N(2) -S(3)-N(1)-P(1) 173.6(1)	174.1(2)
S(1) -N(2) 1.513(3) 1.505(4)	S(2) [Se(1)]-P(1)-N(1)-C(1) 115.5(3)	S(1) -S(1)-N(2)-P(2) -15.6(2)	-17.7(4)
S(2)[Se(1)]-P(1) 1.947(1) 2.109(3)	S(2) [Se(1)]-P(1)-N(1)-C(1) 111.8(3) 111.1(1)	S(2) [Se(1)]-P(1)-N(1)-S(1) -6.9(1)	-7.0(1)
S(1)[Se(2)]-P(2) 1.941(1) 2.096(3)	S(1) [Se(1)]-P(1)-N(1)-C(1) 111.9(3) 111.7(1)	C(1) -P(1)-N(1)-S(1) 114.1(1) 113.5(1)	
P(1) -N(1) 1.702(1) 1.697(4)	N(1) -P(1)-C(1)-C(2) 101.4(3) 102.0(2)	C(5) -P(1)-N(1)-S(1) -127.4(1)	-127.3(2)
P(1) -C(1) 1.861(2) 1.864(4)	C(1) -P(1)-C(2)-C(3) 115.1(3) 115.5(2)	S(3) [Se(2)]-P(2)-N(2)-S(1) -24.7(2)	-23.1(4)
P(1) -C(5) 1.056(2) 1.059(4)	C(1) -P(1)-C(3)-C(4) 116.1(3) 116.7(2)	C(9) -P(2)-N(2)-S(1) -144.0(1) -142.3(3)	
P(2) -N(2) 1.697(1) 1.691(3)	S(3) [Se(2)]-P(2)-N(2)-C(1) 116.1(3) 115.9(1)	C(13) -P(2)-N(2)-S(1) 97.8(2) 99.3(3)	
P(2) -C(9) 1.055(2) 1.072(4)	S(3) [Se(2)]-P(2)-C(1)-C(2) 112.0(3) 111.7(1)	S(3) [Se(2)]-P(2)-C(13)-C(14) -59.3(2) -56.3(4)	
P(2) -C(13) 1.065(2) 1.067(4)	S(3) [Se(2)]-P(2)-C(1)-C(3) 112.3(3) 111.9(1)	S(3) [Se(2)]-P(2)-C(13)-C(15) 178.2(2) -179.4(4)	
N(2) -P(2)-C(1)-C(2) 96.1(1) 98.3(2)	N(2) -P(2)-C(13)-C(15) 175.6(2) 178.6(4)		
N(2) -P(2)-C(1)-C(3) 102.1(1) 102.6(2)	C(9) -P(2)-C(13)-C(14) 115.3(2) 115.5(2)		
C(9) -P(2)-C(1)-C(3) 115.3(2) 115.5(2)	N(1) -P(1)-P(2) 118.4(1) 116.8(2)	N(2) -P(2)-C(13)-C(15) 53.2(2) 55.6(4)	
S(1) -N(1)-P(1) 118.4(1) 116.8(2)	S(1) -N(2)-P(2) 136.4(1) 137.1(2)	N(2) -P(2)-C(13)-C(15) -66.2(2) -63.7(4)	

Die S = N-Bindungslängen werden in dem Bereich gefunden, der für Schwefeldiimide ohne ausgeprägte π -Wechselwirkung mit ihren Substituenten typisch ist^{6, 15-21)}. Die Z-konfigurierte Bindung S(1)=N(2) [1.513 (1) Å] ist geringfügig, aber im Rahmen der Fehlergrenzen signifikant kürzer als die *E*-konfigurierte Bindung S(1)=N(1) [1.527 (1) Å]. Diese Bindungsverkürzung ist jedoch nicht ursächlich durch die Z-Konfiguration, sondern durch die starke Aufweitung des Bindungswinkels an N(2) (136.4°) bedingt; der entsprechende Winkel an N(1) beträgt nur 118.4°. Allgemein findet man bei Schwefeldiimiden einen Trend der Verkürzung der S = N-Bindungslängen mit zunehmendem Winkel am Stickstoff²²⁾. Es spielt dabei keine Rolle, ob die S = N-Bindung Z- oder *E*-konfiguriert ist.

Der Winkel am zentralen Schwefelatom des NSN-Gerüsts von **2a** liegt mit 116.9° nahe bei den Werten, die in anderen offenkettigen Schwefeldiimiden S(NR)₂ gefunden werden (R = *p*-Tolyl (117.2°)¹⁷⁾, 4-Biphenyl (117.5°)¹⁸⁾, Tosyl (114.7°)¹⁶⁾.

Die Konformation an den P – N-Bindungen von **2a** entspricht der Konformation an den S – N-Bindungen des Bis(tosyl)schwefeldiimids¹⁶⁾; in beiden Fällen ist das an das NSN-Gerüst direkt gebundene Atom des Substituenten (P bzw. S) ein tetraedrisches Zentrum. An der *t*Bu₂P(=S)-Gruppe, die an den Stickstoff N(1) der *E*-konfigurierten Bindung S(1)=N(1) gebunden ist, liegt der Schwefel S(2) fast in der Ebene des Schwefeldiimid-Gerüsts und nimmt zur P – N-Bindung eine ekliptische *cis*-Position ein. Der Torsionswinkel S(2) – P(1) – N(1) – S(1) in **2a** beträgt –6.9°, der analoge Torsionswinkel im Bis(tosyl)schwefeldiimid, O – S(VI) – N – S(IV), –5.3°. Dagegen liegt der Schwefel S(3), der Bestandteil des *t*Bu₂P(=S)-Substituenten an der Z-konfigurierten Bindung S(1)=N(2) ist, deutlich außerhalb der NSN-Ebene und gegenüber S(2) auf der anderen Seite der P – N = S = N – P-Kette. Der Torsionswinkel S(3) – P(2) – N(2) – S(1) beträgt –24.7° für **2a**, aber –78.6° für den analogen Torsionswinkel des Bis(tosyl)schwefeldiimids.

Die voluminösen *tert*-Butylsubstituenten an den Phosphoratomen von **2a** führen über die P – N = S = N – P-Kette hinweg zu sterischen Spannungen, die bei einer *Z/E*-Konfiguration des Schwefeldiimid-Gerüsts unvermeidbar sind. Die beiden *tert*-Butylgruppen C(1) und C(13) kommen sich über die Methylgruppen C(2) und C(16) ziemlich

nahe. Der C(2) . . . C(16)-Kontaktabstand beträgt 4.085 (4) Å, der H(2) . . . H(34)-Kontaktabstand nur noch 2.50 (5) Å. Daß die Kontaktabstände dennoch im Bereich der Summe der van der Waals-Radien liegen, wird erstens durch die bereits erwähnte Winkelauflösung an N(2), zweitens durch merkliche Torsionen um die S=N-Bindungen (Tab. 3) und drittens durch die Abweichung des Torsionswinkels S(2) – P(1) – N(1) – S(1) (– 6.9°) von 0° erreicht. Der Torsionswinkel an der Z-konfigurierten Bindung S(1) = N(2) beträgt – 15.6° (statt 0° im Idealfall), der an der E-konfigurierten Bindung S(1) = N(1) 173.6° (statt 180°). Der Drehsinn dieser Torsionen ist jeweils so, daß hierdurch die kritischen Kontaktabstände vergrößert werden. Auch der im Vergleich zu Bis(tosyl)schwefeldiimid um 2° aufgeweitete Winkel an S(1) steht hiermit im Zusammenhang. Daß die Torsionswinkel tatsächlich mit den innermolekularen Spannungen zusammenhängen, ergibt sich aus den wenigen signifikanten Torsionswinkelunterschieden zwischen dem Thioderivat **2a** und dem Selenoderivat **2b** (Tab. 3). Die einzigen signifikanten, wenn auch geringen Differenzen betreffen die benachbarten Bindungen C(13) – P(2), P(2) – N(2) und N(2) – S(1). Beim Übergang von **2a** zu **2b** dreht die sterisch behinderte *tert*-Butylgruppe C(13) um C(13) – P(2) um 2.6°; kooperativ hierzu erfolgt eine Drehung um die beiden Nachbarbindungen P(2) – N(2) und N(2) = S(1) um jeweils 1.6°.

Die Packung der Moleküle in der Kristallstruktur der Selenverbindung **2b** ist in Abb. 2 dargestellt. Die Kristallstruktur von **2a** ist isomorph. In beiden Strukturen sind alle Kontaktabstände größer als die Summe der entsprechenden van der Waals-Radien.

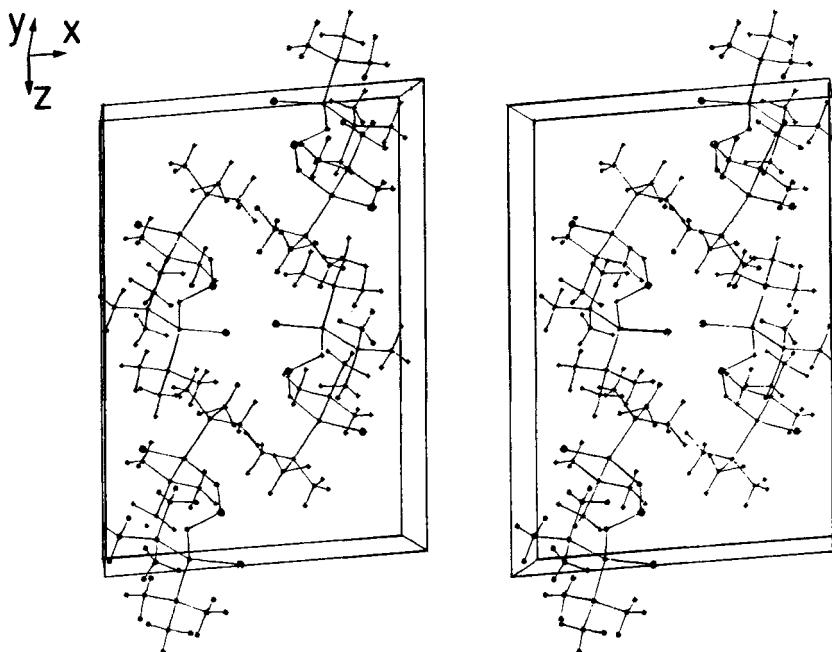


Abb. 2. Kristallstruktur von Bis[di-*tert*-butyl(selenophosphinyl)]schwefeldiimid (**2b**) in einer stereoskopischen Darstellung

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung 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 4240. NMR-Spektren: Jeol FX-90Q (^1H -NMR: Restprotonensignal von $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ $\delta = 2.09$; ^{13}C -NMR: Lösungsmittelsignal von $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ $\delta = 20.4$; ^{31}P -NMR: 80proz. Lösung von H_3PO_4 in D_2O als externer Standard, $\delta = 0$). Massenspektren: Varian MAT CH 7, Direkteinlaß (Elektronenstoß-Ionenquelle IXB, 70 eV).

Darstellung der Schwefeldiimide **2a und **2b**:** Eine Lösung von 0.35 g (1 mmol) $\text{S}(\text{N}-\text{PtBu}_2)_2$ (**1**) in 30 ml THF wird mit 2 mmol des Chalkogens versetzt und 2 h bei 0°C gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit 150 ml Pentan extrahiert und der Extrakt über eine mit wasserfreiem Na_2SO_4 bedeckte Fritte filtriert. Die klare Pentanlösung wird eingeengt und das Schwefeldiimid bei -30°C zur Kristallisation gebracht.

Bis[di-tert-butyl(thiophosphinyl)]schwefeldiimid (2a**):** Orangerote Kristalle, Schmp. 125°C ; Ausb. 0.31 g (80%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_3$ (414.6) Ber. C 46.35 H 8.75 N 6.76 P 14.94 S 23.20
Gef. C 46.65 H 8.81 N 6.74 P 15.1 S 22.80

Bis[di-tert-butyl(selenophosphinyl)]schwefeldiimid (2b**):** Weinrote Kristalle, Schmp. 114°C ; Ausb. 0.40 g (80%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{P}_2\text{SSe}_2$ (508.4) Ber. P 12.18 S 6.31 Se 31.06 Gef. P 12.1 S 5.84 Se 30.3

Röntgenstrukturanalysen

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **2a** ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_3$, $M = 414.6$ gmol $^{-1}$, $D_0 = 1.19$ gcm $^{-3}$, rote Kristalle) und **2b** ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{P}_2\text{SSe}_2$, $M = 508.4$ gmol $^{-1}$, $D_0 = 1.45$ gcm $^{-3}$, tiefrote Kristalle) wurden durch Umkristallisation aus *n*-Pentan erhalten. Die hydrolyseempfindlichen Kristalle wurden in einer Glaskapillare unter Ar-Schutzgas präpariert. Der Meßkristall von **2a** hatte die Dimensionen $0.90 \times 0.50 \times 0.56$ mm, derjenige von **2b** $1.00 \times 0.82 \times 0.64$ mm. Beide Verbindungen kristallisieren isomorph in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Mit Hilfe eines Nonius CAD4-Einkristalldiffraktometers (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator) wurden über die Winkelpositionen von 23 Reflexen die Gitterkonstanten und die sich daraus ableitenden Größen bestimmt. **2a**: $a = 11.821$ (2), $b = 11.342$ (3), $c = 17.170$ (4) Å, $\beta = 94.42$ (2°), $V_z = 2295.0$ Å 3 , $Z = 4$, $D_x = 1.200$ gcm $^{-3}$; **2b**: $a = 11.878$ (3), $b = 11.355$ (2), $c = 17.281$ (3) Å, $\beta = 94.44$ (2°), $V_z = 2323.8$ Å 3 , $Z = 4$, $D_x = 1.453$ gcm $^{-3}$. Gegenüber **2a** sind bei **2b** die *a*- und *c*-Achse geringfügig um den gleichen Prozentsatz (0.5%) vergrößert, während die monokline *b*-Achse und der monokline Winkel β praktisch unverändert sind. Mit dem erwähnten Einkristalldiffraktometer (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator) wurden in der $\omega/2\Theta$ -Abtastung bis zu einem maximalen 2Θ -Winkel von 54° alle unabhängigen Reflexe vermessen. Bei **2a** ergaben diese Messungen 4079 unabhängige beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, bei **2b** 3993 solcher Reflexe. Die Reflexintensitäten wurden in der üblichen Weise L_p -korrigiert. Die Absorptionskorrekturen erfolgten mit Hilfe ausgewählter Reflexe (**2a** 8 Reflexe, **2b** 9 Reflexe), deren Reflexintensitäten bei verschiedenen Drehwinkeln um den Beugungsvektor (ψ -Abtastungen) gemessen wurden ($\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ für **2a** 0.41 mm $^{-1}$, für **2b** 3.30 mm $^{-1}$)²³.

Die Lösung der Struktur von **2a** gelang mit Direkten Methoden. Einer *E*-Fourier-Synthese mit 613 phasierten *E*-Werten > 1.4 wurden die Schwefel- und Phosphoratompositionen entnommen. Die restlichen Nichtwasserstoffatome konnten über sukzessive Fourier-Synthesen lokalisiert werden. Im Laufe der Strukturverfeinerung nach der Methode der Kleinsten Quadrate (volle Matrix), die zunächst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturfaktoren durchgeführt wurde, waren in Differenz-Fourier-Synthesen alle Wasserstoffatome der *tert*-Butylgruppen auffindbar. Diese wurden mit isotropen Temperaturfaktoren in die Verfeinerung einbezogen. In den letzten Verfeinerungsszyklen wurden 5 Reflexe mit $|\Delta F| = ||F_o| - |F_c|| > 5$ nicht mehr berücksichtigt. Die Verfeinerung konvergierte bei einem gewichteten *R*-Wert von 0.036 ($R_w = \sum w^{0.5} ||F_o| - |F_c|| / \sum w^{0.5} |F_o|$): $R = 0.034 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$). Das Gewichtsschema lautete: $w = 1/(\sigma^2(F_o) + 0.0001 |F_o|^2)$. Die Atomkoordinaten und isotropen Temperaturparameter der Nichtwasserstoffatome von **2a** sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4. Relative Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome von Bis[di-*tert*-butyl(thiophosphinyl)]schwefeldiimid (**2a**) (links) und Bis[di-*tert*-butyl(selenophosphinyl)]schwefeldiimid (**2b**) (rechts). Die angegebenen isotropen Temperaturfaktoren errechnen sich als 1/3 der Spur des anisotropen B_{ij} -Tensors

Atom	x	y	z	B (\AA^2)	Atom	x	y	z	B (\AA^2)
S (1)	0.37830 (4)	-0.03392 (4)	0.39671 (2)	3.63 (2)	Se (1)	0.42018 (4)	-0.27052 (5)	0.50588 (3)	5.19 (2)
S (2)	0.41919 (5)	-0.27245 (6)	0.50520 (3)	4.99 (3)	Se (2)	0.126681 (4)	0.01326 (4)	0.24472 (3)	4.32 (2)
S (3)	0.3785 (5)	0.01691 (5)	0.24429 (4)	4.70 (3)	S (1)	0.37665 (8)	-0.03106 (9)	0.39752 (6)	3.62 (4)
P (1)	0.27203 (4)	-0.19574 (4)	0.49790 (2)	2.77 (2)	P (1)	0.2700418 (7)	-0.19229 (8)	0.48018 (5)	2.73 (4)
P (2)	0.26585 (4)	0.11941 (4)	0.27276 (2)	2.74 (2)	P (2)	0.26480 (7)	0.12315 (8)	0.27253 (5)	2.57 (4)
N (1)	0.2672 (1)	-0.0794 (1)	0.4259 (1)	3.1 (1)	N (1)	0.2661 (3)	-0.0752 (3)	0.4270 (2)	3.1 (1)
N (2)	0.3697 (1)	0.0617 (1)	0.3351 (1)	3.6 (1)	N (2)	0.3672 (3)	0.0650 (3)	0.3374 (2)	3.4 (1)
C (1)	0.2268 (2)	-0.1267 (2)	0.5788 (3)	3.2 (1)	C (1)	0.2277 (3)	-0.1243 (3)	0.5797 (2)	3.2 (2)
C (2)	0.1274 (2)	-0.0425 (2)	0.5643 (1)	4.5 (1)	C (2)	0.1278 (5)	-0.0399 (5)	0.5651 (3)	4.7 (2)
C (3)	0.3275 (3)	-0.0545 (3)	0.6114 (2)	5.8 (1)	C (3)	0.3275 (5)	-0.0520 (6)	0.6134 (4)	5.5 (3)
C (4)	0.1986 (3)	-0.2322 (3)	0.6362 (1)	6.2 (2)	C (4)	0.1996 (7)	-0.2193 (5)	0.6360 (3)	6.3 (3)
C (5)	0.1651 (2)	-0.2935 (3)	0.4361 (1)	1.8 (1)	C (5)	0.1628 (4)	-0.2897 (3)	0.4370 (2)	3.8 (2)
C (6)	0.1575 (4)	-0.4107 (3)	0.4795 (2)	6.4 (2)	C (6)	0.1564 (7)	-0.4097 (1)	0.4803 (3)	6.5 (3)
C (7)	0.2097 (3)	0.3183 (3)	0.3558 (1)	6.0 (1)	C (7)	0.2051 (7)	-0.3143 (6)	0.3570 (3)	5.7 (3)
C (8)	0.0480 (2)	-0.2354 (2)	0.4241 (2)	5.9 (1)	C (8)	0.0472 (5)	-0.2307 (6)	0.4260 (4)	5.5 (3)
C (9)	0.3528 (2)	0.1476 (2)	0.4086 (3)	3.5 (1)	C (9)	0.3516 (3)	0.1502 (3)	0.4111 (2)	3.4 (2)
C (10)	0.1983 (4)	0.0366 (3)	0.1644 (2)	6.6 (2)	C (10)	0.3938 (7)	0.0303 (5)	0.1667 (4)	6.5 (3)
C (11)	0.2770 (1)	0.1983 (3)	0.1200 (1)	5.0 (1)	C (11)	0.2786 (6)	0.2027 (7)	0.1234 (3)	5.7 (3)
C (12)	0.4516 (2)	0.2315 (3)	0.2090 (2)	5.8 (1)	C (12)	0.4520 (5)	0.2306 (7)	0.2113 (3)	5.9 (3)
C (13)	0.2230 (2)	0.2553 (2)	0.3266 (1)	3.5 (1)	C (13)	0.2222 (3)	0.2580 (3)	0.3275 (2)	3.4 (2)
C (14)	0.1359 (3)	0.3236 (3)	0.2763 (2)	6.3 (2)	C (14)	0.1322 (6)	0.3221 (7)	0.2780 (5)	6.1 (4)
C (15)	0.3221 (3)	0.3339 (3)	0.3521 (3)	6.9 (2)	C (15)	0.3199 (6)	0.3403 (7)	0.3497 (6)	6.7 (4)
C (16)	0.1708 (4)	0.2096 (3)	0.3993 (2)	7.4 (2)	C (16)	0.1729 (8)	0.2138 (7)	0.4016 (4)	7.8 (4)

Da die Strukturen isomorph sind, wurde als Ausgangsmodell für die Kleinst-Quadrat-Verfeinerung (volle Matrix) der Struktur von **2b** die Struktur von **2a** unter Austausch der phosphorgebundenen S- durch Se-Atome verwendet. Mit diesem Modell ließ sich die Struktur erst mit isotropen, dann anisotropen Temperaturparametern verfeinern. Im Laufe der Verfeinerung wurden fast alle H-Atome der CH_3 -Gruppen in Differenz-Fourier-Synthesen aufgefunden. Die H-Atome der CH_3 -Gruppen wurden mit isotropen Temperaturparametern teils individuell, teils als starre CH_3 -Gruppen mit in die Verfeinerung einbezogen. Diese konvergierte bei einem gewichteten *R*-Wert von 0.046 ($R_w = \sum w^{0.5} ||F_o| - |F_c|| / \sum w^{0.5} |F_o|$): $R = 0.043 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$). Das Gewichtsschema lautete: $w = 1/(\sigma^2(F_o) + 0.0002 |F_o|^2)$. In den letzten Verfeinerungsschritten wurden 29 Reflexe mit $|\Delta F| > 6$ nicht mehr in der Verfeinerung berücksichtigt. Die Atomkoordinaten und isotropen Temperaturparameter der Nichtwasserstoffatome von **2b** sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Die Computerrechnungen wurden weitgehend mit dem Programmsystem SHELX-76²⁴) an einer VAX 11/782-Anlage durchgeführt. Weitere Strukturdaten zu den Kristallstrukturen von **2a** und **2b** können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50843, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 1) R. Appel und K.-W. Eichenhofer, *Chem. Ber.* **104**, 3859 (1971).
- 2) W. Wolfsberger und H. Försterling, *Chem. Ber.* **111**, 958 (1978).
- 3) W. Wolfsberger, W. Peters und G. Hägele, *J. Phosphorus and Sulfur* **10**, 43 (1981).
- 4) M. Herberhold, W. Ehrenreich und K. Guldner, *Chem. Ber.* **117**, 1999 (1984).
- 5) M. Herberhold und W. Ehrenreich, *Angew. Chem.* **94**, 637 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 633 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1346.
- 6) A. Gieren, H. Betz, T. Hübner, V. Lamm, M. Herberhold und K. Guldner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **513**, 160 (1984).
- 7) W. Ehrenreich, M. Herberhold, G. Süß-Fink, H. P. Klein und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **248**, 171 (1983).
- 8) M. Herberhold, W. Ehrenreich, K. Guldner, W. Jellen, U. Thewalt und H. P. Klein, *Z. Naturforsch.*, Teil B **38**, 1383 (1983).
- 9) M. Herberhold und W. Ehrenreich, noch unveröffentlicht.
- 10) G. Brands und A. Golloch, *Z. Naturforsch.*, Teil B **37**, 568 (1982).
- 11) G. Brands und A. Golloch, *Z. Naturforsch.*, Teil B **36**, 551 (1981).
- 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. R. Grunwell, C. F. Hyong und J. A. Rieck, *Tetrahedron Lett.* **1973**, No. 26, 2421; vgl. auch K. Raghavachari und R. C. Haddon, *J. Phys. Chem.* **87**, 1308 (1983).
- 15) A. Gieren und B. Dederer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **467**, 68 (1980).
- 16) A. Gieren und F. Perlik, Abstracts of the Second European Crystallographic Meeting, Keszthely, Hungary, August 26–29, 1974.
- 17) G. Leandri, V. Busetti, G. Valle und M. Mammi, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 413.
- 18) V. Busetti, *Acta Crystallogr., Sect. B* **38**, 665 (1982).
- 19) J. Leitch, S. C. Nyburg, D. A. Armitage und M. J. Clark, *J. Cryst. Mol. Struct.* **3**, 337 (1973).
- 20) F. P. Olsen und J. C. Barrick, *Inorg. Chem.* **12**, 1353 (1973).
- 21) E. M. Holt und S. L. Holt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1357.
- 22) A. J. Banister und J. A. Durrant, *J. Chem. Res. (S)* **1978**, 152; *J. Chem. Res. (M)* **1978**, 1931.
- 23) A. C. T. North, D. C. Phillips und F. S. Mathews, *Acta Crystallogr., Sect. A* **24**, 351 (1968).
- 24) G. M. Sheldrick, *SHELX-76. Programm zur Kristallstrukturbestimmung*, Univ. Cambridge, England (1976).

[117/84]