

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

Max Herberhold\*<sup>a</sup>, Wolfgang Ehrenreich<sup>a</sup>, Alfred Gieren\*<sup>b</sup>, Helmut Betz<sup>b</sup> und Thomas Hübner<sup>b</sup>

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth<sup>a</sup>,  
Postfach 3008, D-8580 Bayreuth, und

Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung Strukturforschung I,  
Arbeitsgruppe für Chemische Kristallographie<sup>b</sup>,  
Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried

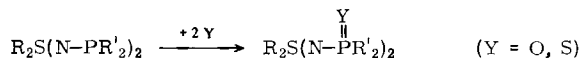
Eingegangen am 4. April 1984

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  $S[N-P(Y)tBu_2]_2$  ( $Y = S$  (**2a**), Se (**2b**)). Nach den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen liegen **2a** und **2b** im Festkörper in der unsymmetrischen *Z/E*-Konfiguration vor. Dagegen geben die <sup>31</sup>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  $S[N-P(Y)tBu_2]_2$  ( $Y = S$  (**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 <sup>31</sup>P NMR spectra give no indication of non-equivalence of the two phosphorus substituents in solution.

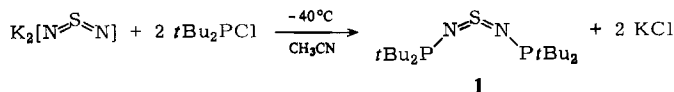
*N,N'*-Diorganylphosphino-substituierte Schwefel(VI)-diimide des Typs  $R_2S(N-PR'_2)_2$  ( $R = \text{Alkyl}$ ;  $R' = \text{Alkyl, Phenyl}$ )<sup>1–3</sup> lassen sich durch Umsetzung mit den Chalkogenen Sauerstoff<sup>1</sup>) und Schwefel<sup>3</sup>) in die entsprechenden Chalkophosphinyl-Verbindungen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



Nachdem wir vor kurzem erstmals ein *N,N'*-Diorganylphosphino-substituiertes Schwefel(IV)-diimid,  $S(N-PtBu_2)_2$  (**1**), synthetisieren konnten<sup>4</sup>), 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  $S[N-P(Y)tBu_2]_2$  ( $Y = S$  (**2a**), Se (**2b**)) im Kristall.

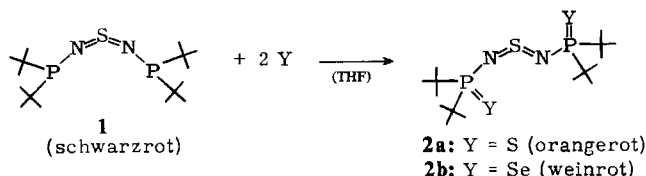
# 1. Darstellung und spektroskopische Charakterisierung

Bis(di-*tert*-butylphosphino)schwefeldiimid (**1**) wird – wie bereits beschrieben<sup>4)</sup> – über das Salz  $K_2SN_2$ <sup>5)</sup> dargestellt:



Für **1** kann eine *Z/Z*-Konfiguration angenommen werden, nachdem diese Geometrie für das Arsinoderivat  $S(N\text{---}AsPh_2)_2$  röntgenographisch gesichert ist<sup>6)</sup>. Umsetzungen von **1** mit Übergangsmetallkomplexen, insbesondere die Fragmentierung von **1** in Gegenwart dreikerniger Osmiumcluster<sup>7)</sup> und die Addition an  $\eta^5$ -Cyclopentadienylhydridometall-Komplexe  $CpM(CO)_3H$  ( $M = Cr, Mo, W$ )<sup>8)</sup> wurden bereits untersucht.

Die Addition von Schwefel oder Selen an die beiden Phosphoratome von **1** verläuft bereits unterhalb von  $0^\circ\text{C}$ :



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  $S(N\text{---}As^t\text{Bu}_2)_2$ <sup>4)</sup> unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen Chalkogene nicht addiert. Beim gemischten Schwefeldiimid  $t\text{Bu}_2\text{As(NSN)}P^t\text{Bu}_2$ <sup>9)</sup> erfolgt die Addition von S bzw. Se spezifisch nur an den Phosphor.

In den IR-Spektren von Schwefel(IV)-diimiden,  $S(N\text{---}R)_2$ , wird die antisymmetrische NSN-Valenzschwingung ( $\nu_{as}$ ) als intensive Bande zwischen  $1100$  und  $1300 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet<sup>10–13)</sup>; die zugehörige symmetrische Schwingung ( $\nu_s$ ) tritt als Bande mit geringerer Intensität um  $100\text{--}150 \text{ cm}^{-1}$  niedriger auf. Die NSN-Valenzschwingungs-

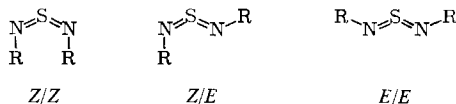
Tab. 1. IR- und NMR-Daten

Schwefeldiimid	IR a)		<sup>1</sup> H-NMR b)		<sup>13</sup> C-NMR b)				<sup>31</sup> P-NMR c)
	$N \equiv S \equiv N$								
	$\nu_{as}$	$\nu_s$	$\delta(CH_3)$	$^1J(P,H)$	$\delta(\underline{C}(CH_3)_3)$	$^1J(P,C)$	$\delta(C(\overline{CH_3})_3)$	$^2J(P,C)$	
	[cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]	[ppm]	[Hz]	[ppm]	[Hz]	[ppm]	[Hz]	
<u>1</u> S(N-PtBu <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	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(S)tBu <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	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  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von **2a** und **2b** (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) zeigen bis hinab zu  $-80^\circ\text{C}$  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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden können<sup>14)</sup>, in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von **1**, **2a** und **2b** nicht erkennen (Tab. 1).

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

	Y = S		Y = Se	
	S(N-P(S) $\underline{t}\text{Bu}_2$ ) <sub>2</sub> ( <b>2a</b> )		S(N-P(Se) $\underline{t}\text{Bu}_2$ ) <sub>2</sub> ( <b>2b</b> )	
	m/e	(I <sub>rel.</sub> , %)	m/e	(I <sub>rel.</sub> , %)
			bez. auf $^{80}\text{Se}$	
$\text{SN}_2\text{P}_2(\text{Y})_2 \underline{t}\text{Bu}_4^+$ ( $\equiv \text{M}^+$ )	414	(48,7)	510	(21,2)
$\text{SN}_2\text{P}_2(\text{Y})_2 \underline{t}\text{Bu}_4^+$				
$\text{SN}_2\text{P}_2(\text{Y})_2 \underline{t}\text{Bu}_3^+$	357	(8,7)	453	(9,3)
$\text{SN}_2\text{P}_2(\text{Y})_2 \underline{t}\text{Bu}_3^+$	325	(1,3)	373	(2,0)
$\text{SN}_2\text{P}_2 \underline{t}\text{Bu}_3^+$			293	(2,0)
$\text{SN}_2\text{P}_2(\text{Y})_2 \underline{t}\text{Bu}_2\text{H}^+$	301	(29,7)	397	(17,3)
$\text{SN}_2\text{P}_2(\text{Y})_2 \underline{t}\text{Bu}_2\text{H}^+$	269	(1,3)	317	(1,3)
$\text{SN}_2\text{P}_2 \underline{t}\text{Bu}_2\text{H}^+$	237	(24,7)		
$\text{SN}_2\text{P}_2(\text{Y})_2 \underline{t}\text{BuH}_2^+$	245	(28,7)	341	(16,6)
$\text{SN}_2\text{P}_2(\text{Y})_2 \underline{t}\text{BuH}_2^+$	213	(2,0)	261	(2,0)
$\text{SN}_2\text{P}_2 \underline{t}\text{BuH}_2^+$	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)
$\text{C}_4\text{H}_9^+$	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  $-20^{\circ}\text{C}$  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  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wird nur ein Phosphorsignal ( $+84.4$  ppm) beobachtet; demnach erscheint eine Acht-ring-Struktur denkbar, in der eine  $\text{Te}_3$ -Kette die beiden Phosphoratome des Schwefeldiimids **1** berbrckt.

Ein deutliches Absinken der NSN-Valenzfrequenzen ( $\nu_{\text{as}}$  1121,  $\nu_{\text{s}}$  1021  $\text{cm}^{-1}$ ) im IR-Spektrum von **A** im Vergleich zu **2a** und **2b** (Tab. 1) spricht für eine Verringerung des  $\text{N}=\text{S}$ -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  $\text{S}[\text{N}-\text{P}(\text{Y})t\text{Bu}_2]_2$  ( $\text{Y} = \text{S}$  (**2a**),  $\text{Se}$  (**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 zusammengefast. 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**.

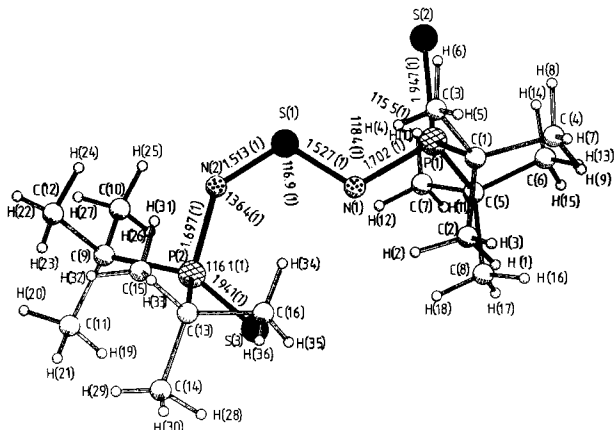


Abb. 1. Molekülstruktur von Bis[di-*tert*-butyl(thiophosphinyl)]schwefeldiimid (**2a**). Angegebene Bindungslängen in Å und -winkel in  $^{\circ}$

Obwohl das Schwefeldiimid-Gerüst zwei voluminöse Phosphinylreste trägt, tritt **2a** in der *Z/E*-Konfiguration, der Normalform für offenkettige Schwefeldiimide<sup>15)</sup>, und nicht in der sterisch günstigeren *E/E*-Konfiguration auf. (Beispiele für die *E/E*-Konfi-

guration eines Schwefeldiimids im kristallinen Zustand sind bisher nicht bekannt, die *E/E*-Form wird aber im Gleichgewicht in Lösung angenommen<sup>14)</sup>. Die Phosphor- atome 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		2a		2b		2a		2b	
S(1)	-N(1)	1.527(1)	1.529(4)	N(1)	-S(1)-N(2)	116.9(1)	116.6(2)	N(2)	-S(1)-N(1)-P(1)	173.6(1)	174.1(2)
S(1)	-N(2)	1.513(1)	1.505(4)	S(2)	[Se(1)]-P(1)-N(1)	115.5(1)	115.3(1)	N(1)	-S(1)-N(2)-P(2)	-15.6(2)	-17.2(4)
S(2)	[Se(1)]-P(1)	1.947(1)	2.109(1)	S(2)	[Se(1)]-P(1)-C(1)	111.8(1)	111.1(1)	S(2)	[Se(1)]-P(1)-N(1)-S(1)	-6.9(1)	-7.0(1)
S(3)	[Se(2)]-P(2)	1.941(1)	2.096(1)	S(2)	[Se(1)]-P(1)-C(5)	111.9(1)	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)	101.4(1)	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)	N(1)	-P(1)-C(5)	100.3(1)	100.7(2)	S(3)	[Se(2)]-P(2)-N(2)-S(1)	-24.7(2)	-23.1(4)
P(1)	-C(5)	1.856(2)	1.858(4)	C(1)	-P(1)-C(5)	115.1(1)	115.5(2)	C(9)	-P(2)-N(2)-S(1)	-144.0(1)	-142.3(3)
P(2)	-N(2)	1.697(1)	1.693(3)	S(3)	[Se(2)]-P(2)-N(2)	116.1(1)	115.9(1)	C(13)	-P(2)-N(2)-S(1)	97.8(2)	99.3(3)
P(2)	-C(9)	1.865(2)	1.872(4)	S(3)	[Se(2)]-P(2)-C(9)	112.0(1)	111.7(1)	S(3)	[Se(2)]-P(2)-C(13)-C(14)	-59.1(2)	-56.3(4)
P(2)	-C(13)	1.865(2)	1.867(4)	S(3)	[Se(2)]-P(2)-C(13)	112.3(1)	111.9(1)	S(3)	[Se(2)]-P(2)-C(13)-C(16)	178.2(2)	-179.4(4)
				N(2)	-P(2)-C(9)	98.1(1)	98.3(2)	S(3)	[Se(2)]-P(2)-C(13)-C(16)	58.9(2)	61.3(4)
				N(2)	-P(2)-C(13)	102.1(1)	102.8(2)	N(2)	-P(2)-C(13)-C(14)	175.6(2)	178.6(4)
				C(9)	-P(2)-C(13)	115.3(1)	115.3(2)	N(2)	-P(2)-C(13)-C(15)	53.2(2)	55.6(5)
				S(4)	-N(1)-P(1)	118.4(1)	118.8(2)	N(2)	-P(2)-C(13)-C(15)	-66.2(2)	-63.7(4)
				S(1)	-N(2)-P(2)	136.4(1)	137.1(2)				

Die S = N-Bindungsängen werden in dem Bereich gefunden, der für Schwefeldiimide ohne ausgeprägte  $\pi$ -Wechselwirkung mit ihren Substituenten typisch ist<sup>6,15–21)</sup>. 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-Bindungsängen mit zunehmendem Winkel am Stickstoff<sup>22)</sup>. Es spielt dabei keine Rolle, ob die S = N-Bindung Z- oder E-konfiguriert ist.

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

Die Konformation an den P – N-Bindungen von **2a** entspricht der Konformation an den S – N-Bindungen des Bis(tosyl)schwefeldiimids<sup>16)</sup>; in beiden Fällen ist das an das NSN-Gerüst direkt gebundene Atom des Substituenten (P bzw. S) ein tetraedrisches Zentrum. An der *t*Bu<sub>2</sub>P(=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*Bu<sub>2</sub>P(=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 Winkelaufweitung 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) ( $-6.9^\circ$ ) von  $0^\circ$  erreicht. Der Torsionswinkel an der Z-konfigurierten Bindung S(1)=N(2) beträgt  $-15.6^\circ$  (statt  $0^\circ$  im Idealfall), der an der E-konfigurierten Bindung S(1)=N(1)  $173.6^\circ$  (statt  $180^\circ$ ). Der Drehsinn dieser Torsionen ist jeweils so, daß hierdurch die kritischen Kontaktabstände vergrößert werden. Auch der im Vergleich zu Bis(tosyl)schwefeldiimid um  $2^\circ$  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 einzig 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  $2.6^\circ$ ; kooperativ hierzu erfolgt eine Drehung um die beiden Nachbarbindungen P(2)–N(2) und N(2)=S(1) um jeweils  $1.6^\circ$ .

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.

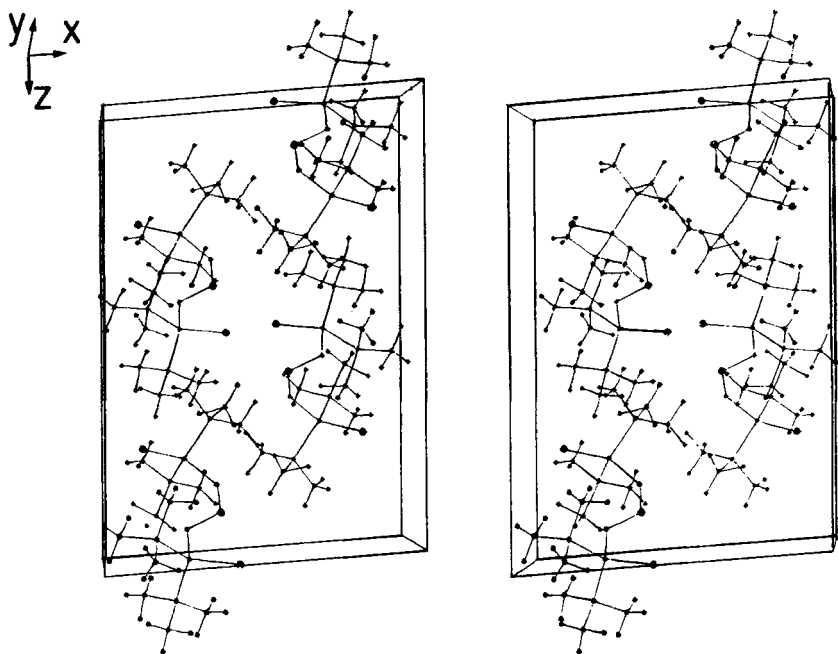


Abb. 2. Kristallstruktur von Bis[di-*tert*-butyl(selenophosphinyl)]schwefeldiimid (**2b**) in einer stereoskopischen Darstellung

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 ( $^1\text{H}$ -NMR: Restprotonensignal von  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$   $\delta = 2.09$ ;  $^{13}\text{C}$ -NMR: Lösungsmittelsignal von  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$   $\delta = 20.4$ ;  $^{31}\text{P}$ -NMR: 80proz. Lösung von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in  $\text{D}_2\text{O}$  als externer Standard,  $\delta = 0$ ). Massenspektren: Varian MAT CH7, Direkteinlaß (Elektronenstoß-Ionenquelle IXB, 70 eV).

**Darstellung der Schwefeldiimide **2a** und **2b**:** Eine Lösung von 0.35 g (1 mmol)  $\text{S}(\text{N}-\text{PrBu})_2$  (**1**) in 30 ml THF wird mit 2 mmol des Chalkogens versetzt und 2 h bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit 150 ml Pentan extrahiert und der Extrakt über eine mit wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bedeckte Fritte filtriert. Die klare Pentanlösung wird eingengt und das Schwefeldiimid bei  $-30^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gebracht.

**Bis[di-tert-butyl(thiophosphinyl)]schwefeldiimid (**2a**):** Orangerote Kristalle, Schmp.  $125^\circ\text{C}$ ; 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.  $114^\circ\text{C}$ ; Ausb. 0.40 g (80%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{P}_2\text{Se}_2$  (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** ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_3$ ,  $M = 414.6$   $\text{g mol}^{-1}$ ,  $D_0 = 1.19$   $\text{g cm}^{-3}$ , rote Kristalle) und **2b** ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{P}_2\text{Se}_2$ ,  $M = 508.4$   $\text{g mol}^{-1}$ ,  $D_0 = 1.45$   $\text{g cm}^{-3}$ , 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 ( $\text{Mo-K}_\alpha$ -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<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.200$   $\text{g cm}^{-3}$ ; **2b**:  $a = 11.878$  (3),  $b = 11.355$  (2),  $c = 17.281$  (3) Å,  $\beta = 94.44$  (2)°,  $V_z = 2323.8$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.453$   $\text{g cm}^{-3}$ . 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  $\beta$  praktisch unverändert sind. Mit dem erwähnten Einkristalldiffraktometer ( $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator) wurden in der  $\omega/2\Theta$ -Abtastung bis zu einem maximalen  $2\Theta$ -Winkel von  $54^\circ$  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 *Lp*-korrigiert. Die Absorptionskorrekturen erfolgten mit Hilfe ausgewählter Reflexe (**2a** 8 Reflexe, **2b** 9 Reflexe), deren Reflexintensitäten bei verschiedenen Drehwinkeln um den Beugungsvektor ( $\psi$ -Abtastungen) gemessen wurden ( $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$  für **2a**  $0.41$   $\text{mm}^{-1}$ , für **2b**  $3.30$   $\text{mm}^{-1}$ )<sup>23)</sup>.

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 Phosphoratombpositionen 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 Verfeinerungszyklen 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 ( $R_w = \Sigma w^{0.5} ||F_o| - |F_c|| / \Sigma w^{0.5} |F_o|$ );  $R = 0.034 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ ). 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 ( $\text{\AA}^2$ )	Atom	x	y	z	B ( $\text{\AA}^2$ )
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)	0.12666(4)	0.01326(4)	0.24472(3)	4.32(2)
S (3)	0.13785(5)	0.01659(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)	0.48790(2)	2.77(2)	P (1)	0.27004(8)	-0.19229(8)	0.48819(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)	0.27523(5)	2.57(4)
N (1)	0.2672 (1)	-0.0794 (1)	0.4759 (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 (1)	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)	0.6174 (2)	5.8 (1)	C (3)	0.3275 (5)	-0.0550 (6)	0.6134 (4)	5.5 (3)
C (4)	0.1986 (3)	-0.2232 (3)	0.6362 (1)	6.2 (2)	C (4)	0.1936 (7)	-0.2193 (5)	0.6360 (3)	6.3 (3)
C (5)	0.1651 (2)	-0.2935 (2)	0.4361 (1)	3.8 (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)	-0.4071 (5)	0.4803 (3)	6.5 (3)
C (7)	0.2087 (3)	-0.3183 (3)	0.3558 (1)	6.0 (1)	C (7)	0.2061 (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)	0.1478 (2)	0.1806 (1)	3.5 (1)	C (9)	0.3516 (3)	0.1502 (3)	0.1911 (2)	3.4 (2)
C (10)	0.3983 (4)	0.0286 (3)	0.1644 (2)	6.6 (2)	C (10)	0.3938 (7)	0.0303 (5)	0.1667 (4)	6.5 (3)
C (11)	0.2778 (3)	0.1983 (3)	0.1500 (1)	5.8 (1)	C (11)	0.2786 (6)	0.2027 (7)	0.1234 (3)	5.7 (3)
C (12)	0.4516 (2)	0.2318 (3)	0.2090 (2)	5.8 (1)	C (12)	0.4520 (5)	0.2306 (7)	0.2113 (3)	5.9 (3)
C (13)	0.2238 (2)	0.2533 (2)	0.3366 (1)	3.5 (1)	C (13)	0.2272 (3)	0.2580 (3)	0.3272 (2)	3.4 (2)
C (14)	0.1359 (3)	0.3236 (3)	0.2763 (2)	6.3 (2)	C (14)	0.1222 (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-Quadrate-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  $\text{CH}_3$ -Gruppen in Differenz-Fourier-Synthesen aufgefunden. Die H-Atome der  $\text{CH}_3$ -Gruppen wurden mit isotropen Temperaturparametern teils individuell, teils als starre  $\text{CH}_3$ -Gruppen mit in die Verfeinerung einbezogen. Diese konvergierte bei einem gewichteten *R*-Wert von 0.046 ( $R_w = \Sigma w^{0.5} ||F_o| - |F_c|| / \Sigma w^{0.5} |F_o|$ );  $R = 0.043 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ ). 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-76<sup>24</sup>) 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. Pertlik, 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]