

This article was downloaded by:
On: 29 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

Polysulfonylamine: Teil LIX.¹ Dimesylaminocarbonylchlorid und Dimesylaminocarbonylisocyanat: Darstellung und Festkörperstrukturen

J. Dalluhn^a; H. H. Pröhl^a; A. Blaschette^a; I. Lange^a; P. G. Jones^a

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität, Braunschweig, Germany

To cite this Article Dalluhn, J. , Pröhl, H. H. , Blaschette, A. , Lange, I. and Jones, P. G.(1994) 'Polysulfonylamine: Teil LIX.¹ Dimesylaminocarbonylchlorid und Dimesylaminocarbonylisocyanat: Darstellung und Festkörperstrukturen', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 89: 1, 69 — 76

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509408020434

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408020434>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

POLYSULFONYLAMINE: TEIL LIX.¹ DIMESYLAminOCARBONYLCHLORID UND DIMESYLAminOCARBONYLISOCYANAT: DARSTELLUNG UND FESTKÖRPERSTRUKTUREN

J. DALLUHN, H.-H. PRÖHL, A. BLASCHETTE,* I. LANGE
und P. G. JONES*

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität,
Postfach 3329, 38023 Braunschweig, Germany*

(Received March 29, 1994)

The novel N,N-disulfonylcarbamoyl compounds ($\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{Cl}$ (**1**) and ($\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{NCO}$ (**2**) were obtained by treating $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ with phosgene in MeCN/toluene or with $\text{Cl}-\text{C}(\text{O})-\text{NCO}$ in benzene, respectively. The crystallographic data are for **1** (at –130°C): monoclinic, space group $\text{P}2_1/\text{n}$, $a = 764.0(2)$, $b = 1299.6(5)$, $c = 929.3(3)$ pm, $\beta = 112.18(3)^\circ$, $V = 0.8544(5)$ nm³, $Z = 4$; for **2** (at –95°C): orthorhombic, space group $\text{Pna}2_1$, $a = 594.1(2)$, $b = 2021.9(4)$, $c = 773.8(3)$ pm, $V = 0.9295(5)$ nm³, $Z = 4$. In both molecules, the nitrogen and carbon atoms of the carbamoyl group have a trigonal-planar environment. The most striking feature is the weakened $\text{S}_2\text{N}-\text{C}(\text{O})$ bond as indicated by the $\text{N}-\text{C}$ bond lengths 140.0 pm in **1** and 142.6 pm in **2**. The isocyanato carbonyl moiety of **2** in the solid state displays the planar *syn* conformation.

Key words: N,N-Dimesylcarbamoyl chloride; N,N-dimesylcarbamoyl isocyanate; synthesis; X-ray structure.

EINLEITUNG

Bei Untersuchungen zur erstmaligen Synthese, zur Struktur und zur Reaktivität von N,N-Dimesylcarbonsäureamiden ($\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{R}^{2-7}$ fiel uns auf, daß entsprechende N,N-disulfonylierte Derivate der Kohlensäureamide unbekannt sind. Mit Dimesylaminocarbonylchlorid ($\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{Cl}$ (**1**) und Dimesylaminocarbonylisocyanat ($\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{NCO}$ (**2**) stellen wir jetzt die ersten beiden Repräsentanten dieser Substanzklasse vor. Mitteilungen über N,N-Dimesylcarbamate ($\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{OR}$ und 1,1-Di(organosulfonyl)-3,3-diorganylharstoffe ($\text{RSO}_2)_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{NR}'_2$ folgen demnächst.^{8,9} Das zu **2** analoge Sulfonylisocyanat ($\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{NCO}$ haben wir kürzlich beschrieben.^{10,11}

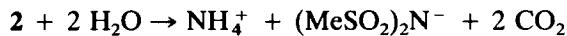
DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN

Die Verbindungen **1** und **2** wurden mit ca. 50%iger Reinausbeute durch Metathese von Silberdimesylamid mit Phosgen in Acetonitril/Toluol bzw. mit Chlorcarbonylisocyanat in Benzol erhalten:



*Korrespondenzautoren.

Die farblosen Festkörper sind extrem hydrolyselabil und können nur unter striktem Ausschluß von Feuchtigkeit unzersetzt gehandhabt werden. Ihre Totalhydrolyse mit Wasserüberschuß verläuft rasch und exotherm nach folgenden Gleichungen:



Der monomere Charakter des Isocyanats **2** wurde durch kryoskopische Bestimmung der molaren Masse gesichert und wird durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUREN

Kristalldaten von **1**: $\text{C}_3\text{H}_6\text{ClNO}_5\text{S}_2$, $M = 235.66 \text{ g mol}^{-1}$, farbloses Prisma ca. $0.80 \times 0.80 \times 0.40 \text{ mm}^3$ (aus Trichlormethan/Petrolether nach der Diffusionsmethode bei 20°C), monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/n$, $a = 764.0(2)$, $b = 1299.6(5)$, $c = 929.3(3) \text{ pm}$, $\beta = 112.18(3)^\circ$, $V = 0.8544(5) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $D_{\text{ber}} = 1.832 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 480$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71.073 \text{ pm}$, $\mu = 0.92 \text{ mm}^{-1}$, $T = 143 \text{ K}$.

Kristalldaten von **2**: $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$, $M = 242.23 \text{ g mol}^{-1}$, farbloses Prisma ca. $0.80 \times 0.80 \times 0.15 \text{ mm}^3$ (aus Dichlormethan/Petrolether bei -8°C), orthorhomatisch, Raumgruppe $\text{Pna}2_1$, $a = 594.1(2)$, $b = 2021.9(4)$, $c = 773.8(3) \text{ pm}$, $V = 0.9295(5) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $D_{\text{ber}} = 1.731 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 496$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71.073 \text{ pm}$, $\mu = 0.58 \text{ mm}^{-1}$, $T = 178 \text{ K}$.

Die Atomkoordinaten finden sich in den Tabellen I und II. Die intramolekularen Bindungsabstände und -winkel von **1** (Abbildung 1) und **2** (Abbildung 2) sind in den Tabellen III bzw. IV zusammengestellt. In der Kristallpackung von **1** (Abbil-

TABELLE I

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für Verbindung **1**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
S (1)	5160.6 (7)	1532.7 (4)	1183.1 (6)	18.4 (2)
S (2)	5143.2 (7)	1704.6 (4)	4361.0 (6)	17.4 (2)
C (1)	7539 (3)	1200 (2)	1727 (3)	25.8 (5)
C (2)	2761 (3)	1443 (2)	3945 (3)	23.1 (4)
C (3)	5344 (3)	3358 (2)	2567 (2)	20.5 (4)
O (1)	4056 (2)	656.2 (13)	1202 (2)	28.7 (4)
O (2)	4583 (2)	2176.4 (13)	-149 (2)	26.5 (4)
O (3)	6196 (2)	790.3 (12)	4476 (2)	27.4 (4)
O (4)	5811 (2)	2451.9 (13)	5568 (2)	25.0 (3)
O (5)	6238 (3)	3745.9 (14)	1915 (2)	31.8 (4)
N	5130 (2)	2296.3 (13)	2697 (2)	15.7 (3)
Cl	4036.8 (9)	4107.0 (4)	3366.8 (6)	28.8 (2)

TABELLE II

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für Verbindung 2. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	828 (3)	3295.8 (9)	7780 (3)	27.2 (3)
C(2)	2506 (3)	4904.9 (10)	3257 (3)	38.3 (5)
C(3)	4216 (3)	3193.2 (8)	4019 (2)	24.1 (3)
C(4)	6393 (3)	3060.6 (8)	1578 (2)	25.0 (3)
N(1)	2911 (2)	3703.1 (6)	4806 (2)	21.4 (3)
N(2)	5224 (2)	3410.9 (7)	2494 (2)	28.9 (3)
S(1)	3013.3 (6)	3786.4 (2)	7000.0 (6)	21.8 (1)
S(2)	1051.8 (6)	4164.9 (2)	3613.2 (6)	22.3 (1)
O(1)	2547 (2)	4468.5 (6)	7307 (2)	30.5 (3)
O(2)	5131 (2)	3520.0 (7)	7519 (2)	33.9 (3)
O(3)	-844 (2)	4267.7 (6)	4702 (2)	29.5 (3)
O(4)	767 (2)	3810.8 (7)	2038 (2)	33.8 (3)
O(5)	4407 (2)	2658.7 (6)	4645 (2)	35.3 (3)
O(6)	7510 (2)	2777.7 (6)	619 (2)	31.2 (3)

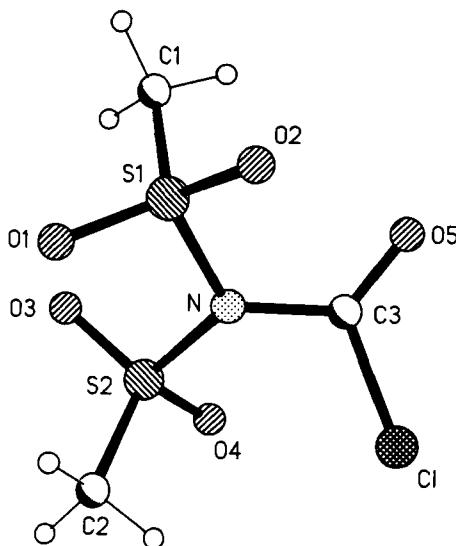


ABBILDUNG 1 Das Molekül von 1 im Kristall. Radien sind willkürlich.

dung 3) sind die Moleküle über den Kontakt $\text{Cl}\cdots\text{O}(1)$ 324.3 pm, der geringfügig kürzer ist als der van der Waals-Abstand¹² von 327 pm, zu Ketten in Richtung der y-Achse assoziiert [Symmetrietransformation für O(1): $0.5 - x, 0.5 + y, 0.5 - z$]. Eine analoge Assoziation, allerdings mit einem erheblich kürzeren Cl \cdots O-Abstand (288.2 pm), findet sich in der Struktur von N-Trichloracetyltrimesylamin ($(\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{CCl}_3$).⁷ In der Packung von 2 werden auffällig kurze intermolekulare Abstände nicht beobachtet.

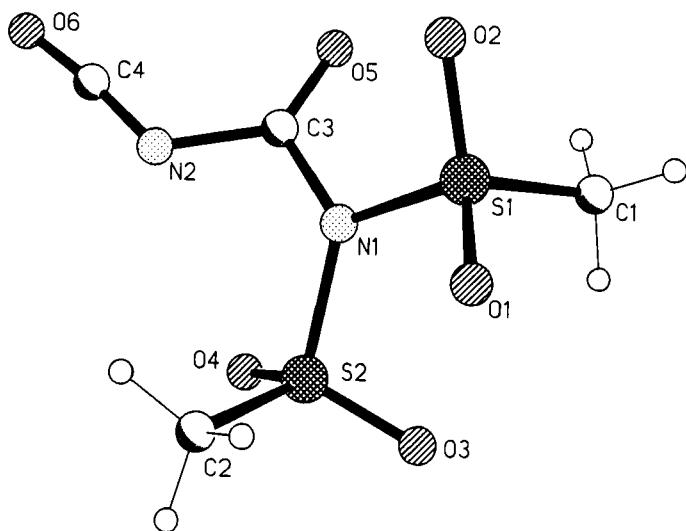


ABBILDUNG 2 Das Molekül von 2 im Kristall. Radien sind willkürlich.

TABELLE III

Bindungsabstände (pm) in den Molekülen
 $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{X}$ mit $\text{X} = \text{Cl}$ (1) oder
 NCO (2)

	1	2
N(1)–S(1)	172.9(2)	170.7(2)
S(1)–O(1)	142.2(2)	142.67(12)
S(1)–O(2)	142.0(2)	142.64(13)
S(1)–C(1)	174.7(2)	174.1(2)
N(1)–S(2)	172.4(2)	171.55(14)
S(2)–O(3)	141.6(2)	142.21(13)
S(2)–O(4)	142.5(2)	142.4(2)
S(2)–C(2)	174.5(2)	175.0(2)
N(1)–C(3)	140.0(3)	142.6(2)
C(3)–O(5)	118.3(3)	119.0(2)
C(3)–C1	174.9(2)	
C(3)–N(2)		139.5(2)
N(2)–C(4)		122.0(2)
C(4)–O(6)		114.8(2)

TABELLE IV
 Bindungswinkel ($^{\circ}$) und ausgewählte
 Torsionswinkel ($^{\circ}$) in den Molekülen
 $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{X}$ mit $\text{X} = \text{Cl}$
(1) oder NCO **(2)**

	1	2
$\text{S}(1)-\text{N}(1)-\text{S}(2)$	118.47(10)	120.29(8)
$\text{S}(1)-\text{N}(1)-\text{C}(3)$	117.22(14)	118.44(11)
$\text{S}(2)-\text{N}(1)-\text{C}(3)$	123.77(14)	120.91(12)
$\text{N}(1)-\text{S}(1)-\text{O}(1)$	105.04(9)	104.73(7)
$\text{N}(1)-\text{S}(1)-\text{O}(2)$	106.03(9)	105.93(8)
$\text{N}(1)-\text{S}(1)-\text{C}(1)$	103.82(10)	105.17(8)
$\text{O}(1)-\text{S}(1)-\text{C}(1)$	110.81(11)	110.38(8)
$\text{O}(2)-\text{S}(1)-\text{C}(1)$	110.22(11)	110.17(9)
$\text{O}(1)-\text{S}(1)-\text{O}(2)$	119.48(10)	119.29(8)
$\text{N}(1)-\text{S}(2)-\text{O}(3)$	104.66(9)	105.70(8)
$\text{N}(1)-\text{S}(2)-\text{O}(4)$	106.33(9)	105.27(8)
$\text{N}(1)-\text{S}(2)-\text{C}(2)$	103.64(10)	103.43(8)
$\text{O}(3)-\text{S}(2)-\text{C}(2)$	111.60(11)	111.07(10)
$\text{O}(4)-\text{S}(2)-\text{C}(2)$	109.94(10)	110.72(10)
$\text{O}(3)-\text{S}(2)-\text{O}(4)$	119.21(10)	119.14(8)
$\text{N}(1)-\text{C}(3)-\text{C}1$	114.1(2)	
$\text{O}(5)-\text{C}(3)-\text{C}1$	120.8(2)	
$\text{N}(1)-\text{C}(3)-\text{O}(5)$	125.0(2)	122.3(2)
$\text{N}(1)-\text{C}(3)-\text{N}(2)$		111.50(14)
$\text{O}(5)-\text{C}(3)-\text{N}(2)$		126.2(2)
$\text{C}(3)-\text{N}(2)-\text{C}(4)$		123.6(2)
$\text{N}(2)-\text{C}(4)-\text{O}(6)$		173.9(2)
$\text{C}1-\text{C}(3)-\text{N}(1)-\text{S}(1)$	144.9(1)	
$\text{C}1-\text{C}(3)-\text{N}(1)-\text{S}(2)$	-43.7(2)	
$\text{O}(5)-\text{C}(3)-\text{N}(1)-\text{S}(1)$	-31.4(3)	39.5(2)
$\text{O}(5)-\text{C}(3)-\text{N}(1)-\text{S}(2)$	140.0(2)	-133.6(2)
$\text{N}(2)-\text{C}(3)-\text{N}(1)-\text{S}(1)$		-139.3(1)
$\text{N}(2)-\text{C}(3)-\text{N}(1)-\text{S}(2)$		47.6(2)
$\text{C}(4)-\text{N}(2)-\text{C}(3)-\text{O}(5)$		2.4(3)
$\text{C}(4)-\text{N}(2)-\text{C}(3)-\text{N}(1)$		-178.8(2)

In den Carbamoylgruppen der beiden Moleküle sind sowohl die Stickstoff- wie die Kohlenstoffatome trigonal-planar koordiniert. Der Abstand des N-Atoms zur trigonalen Ebene beträgt 6.9 pm in **1** und 5.5 pm in **2**, der entsprechende Abstand des C(3)-Atoms 2.6 pm in **1** und 0.9 pm in **2**. Auffällig sind die relativ großen N—C-Bindungsabstände von 140.0 pm in **1** bzw. 142.6 pm in **2**, verglichen etwa mit den $\text{N}(\text{sp}^2)-\text{C}(\text{sp}^2)$ -Mittelwerten¹³ für organosubstituierte acyclische Amide $\text{R}_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$ (134.6 pm) oder Harnstoffe $\text{R}_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{NR}_2$ (136.3 pm). Diese Schwächung der N—C-Bindung scheint ein generelles Charakteristikum der N,N-Disulfonylcarbamoyl-Funktion zu sein; wir haben sie noch ausgeprägter in den Molekülstrukturen der Verbindungen $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{X}$ mit $\text{X} = \text{CCl}_3$ (N—C 144.6 pm),⁷ OMe (144.5 pm)⁸ bzw. NMe₂ (148.6 pm)⁹ gefunden. Die Geometrie

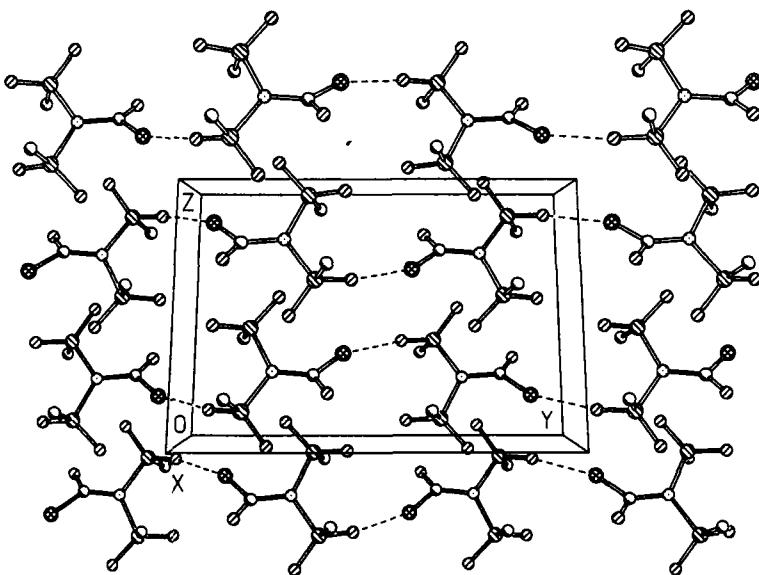


ABBILDUNG 3 Packungsbild von **1** (ohne H-Atome) mit Blickrichtung parallel zur *x*-Achse. Kurze Cl···O-Kontakte sind durch gebrochene Linien dargestellt.

der annähernd linearen Isocyanatgruppe in **2**, einschließlich des ungefähr 120°-Winkels am Stickstoffatom, entspricht weitgehend der im analogen Sulfonylisocyanat ($\text{MeSO}_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{NCO}$)¹⁰ und weist insgesamt keine Besonderheiten auf.

Die sehr ähnlichen Teilkonformationen der zentralen $\text{S}_2\text{N}-\text{C}(\text{O})\text{X}$ -Einheiten in **1** und **2** werden durch die in Tabelle IV aufgeführten Torsionswinkel um die N—C-Bindung beschrieben. Im Molekül von **2** ist die nahezu ideale *syn*-Anordnung der Isocyanat- relativ zur Carbonylgruppe bemerkenswert. Für das mit **2** verwandte Chlorcarbonylisocyanat wurde durch Elektronenbeugung am Gas eine Mischung aus *anti*- und *syn*-Isomer im ungefähr Verhältnis 3:1 gefunden (ΔG für *anti* → *syn* ca. 3 kJ mol⁻¹).¹⁴

EXPERIMENTELLES

Silberdimesylamid: Darstellung nach Literaturangaben¹⁵; Phosgen: 1.93 M Lösung in Toluol (Fluka); Chlorcarbonylisocyanat: reine Flüssigkeit (Aldrich). NMR-Spektren: Bruker AC 200 (¹H: 200 MHz, ¹³C: 50 MHz, TMS als interner Standard). Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Büchi B 530. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

Darstellung der Verbindungen

Dimesylaminocarbonylchlorid (N,N-Dimesylcarbamoylchlorid) (1). Bei 0°C werden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 20 ml der Phosgen-Lösung (ca. 40 mmol OCCl_2) langsam zu einer Lösung von 11.2 g (40.0 mmol) $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ in 150 ml MeCN getropft. Die AgCl-Abscheidung setzt sofort ein. Nach vollständiger Zugabe wird 1 h bei gleicher Temperatur gerührt. Sodann werden zur Vervollständigung der Reaktion weitere 10 ml Phosgen-Lösung injiziert (ca. 20 mmol OCCl_2). Bei langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur entweicht das überschüssige Phosgen; es wird mit einem Strom trocknen Stickstoffs abgeführt und in zwei mit Natronlauge beschickten Waschflaschen absorbiert. Das AgCl wird abfiltriert und die Solvensmischung im Vakuum vollständig entfernt. Nach Aufnahme des festen Rückstands in 80 ml Toluol sind eventuell vorhandene unlösliche Bestandteile (Reste von Silberdi-

mesyamid) abzufiltrieren. Die Toluol-Lösung wird bei -30°C zur Kristallisation belassen. Farblose Kristalle, Fp. 88–90°C; Ausbeute 4.5 g (48%). **1** ist im Hochvakuum unzersetzt destillierbar (Hg-Diffusionspumpe, Badtemperatur 160°C).

Elementaranalyse (%), ber. Werte in Klammern): $\text{C}_3\text{H}_6\text{ClNO}_5\text{S}_2$ (235.67 g mol $^{-1}$); C 15.35 (15.29); H 2.52 (2.57); N 5.90 (5.94); S 27.56 (27.21). $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 3.58$ (s; CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 45.16$ (CH_3); 147.68 (C=O).

Dimesylaminocarbonylisocyanat (N,N-Dimesylcarbamoylisocyanat) (2). Zu einer Suspension von 4.2 g (15 mmol) $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ in 60 ml trockenem Benzol wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 1.6 g (1.2 ml, 15 mmol) Chlorcarbonylisocyanat in 25 ml Benzol getropft. Das Gemisch wird 6 h unter Lichtausschluß zum Rückfluß erhitzt und dann weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das AgCl wird über eine Umkehrfilter abgetrennt und mit 20 ml Benzol gewaschen. Die vereinigten Benzolphasen werden im Vakuum bis zur Trockne eingengeht. Umkristallisation des Rohprodukts aus Dichlormethan/Petrolether 30/40 (4:1) ergibt farblose Kristalle, Fp. 104°C; Ausbeute 2.0 g (55%).

Elementaranalyse (%), ber. Werte in Klammern): $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (242.23 g mol $^{-1}$); C 19.12 (19.83); H 2.94 (2.50); N 11.01 (11.56); S 26.79 (26.47). Molare Masse (kryoskopisch in Benzol): Gef. 228 und 238 g mol $^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.52$ (s; CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 44.26$ (CH_3); 131.03 (Isocyanat); 145.18 (Carbonyl).

Röntgenstrukturanalysen

Datensammlung und -reduktion: Die Kristalle wurden in Inertöl (Typ RS3000, Geschenk der Firma Riedel de Haën) auf Glasfäden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (1: Stoe Typ STADI-4; 2: Siemens Typ R3; jeweils mit Siemens LT-2-Tieftemperaturzusatz). Intensitäten wurden mit monochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung bis $2\theta_{\max} 55^{\circ}$ gemessen (für **1**: 2434 Reflexe, 1979 unabhängig, $R_{\text{int}} 0.021$; für **2**: 2138 Reflexe, 1965 unabhängig, $R_{\text{int}} 0.011$). Die Gitterkonstanten wurden für **2** aus Diffraktometerwinkel und für **1** aus $\pm \omega$ -Werten von ca. 50 Reflexen im 2θ -Bereich 20–23° verfeinert.

Strukturlösung und -verfeinerung: Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf F^2 verfeinert (Programm SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Verfeinerung der Wasserstoffatome: starre Methylgruppen. Die Gewichtsschemata waren $w^{-1} = [\sigma^2(F_0^2) + (aP)^2 + bP]$, wobei $P = (F_0^2 + 2 F_c^2)/3$. Für **2** wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt, wobei $F_{\text{korr}} = F/[1 + 0.001 XF^2\lambda^2/\sin 2\theta]^{0.25}$, $X = 0.0080(13)$; der Ursprung wurde mit der Methode von Flack und Schwarzenbach¹⁶ festgelegt und die absolute Struktur mit einer x -Verfeinerung¹⁷ bestimmt; $x = 0.03(6)$. Für **1** betrug der endgültige $wR(F^2)$ -Wert für alle Reflexe 0.108, mit konventionellem $R(F)$ 0.038; 111 Parameter, S 1.09, max. $\Delta\rho$ 412 e nm $^{-3}$; für **2** betrug $wR(F^2)$ 0.057, $R(F)$ 0.020; 130 Parameter, S 1.06, max. $\Delta\rho$ 176 e nm $^{-3}$.

Weitere Einzelheiten wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können dort unter Angabe des vollständigen Literaturzitats sowie der Hinterlegungsnummer CSD 400780 (für **1**) bzw. CSD 400781 (für **2**) angefordert werden.

DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für die Unterstützung mit Sachmitteln und Herrn A. Weinkauf für technische Assistenz bei den Röntgenstrukturanalysen.

LITERATUR

- Teil LVIII: A. Blaschette, P. G. Jones, K. Linoh, I. Lange, M. Näveke, D. Henschel, A. Chrapkowski und D. Schomburg, *Z. Naturforsch. B*, eingereicht.
- A. Blaschette und F. Safari, *Chemiker-Ztg.*, **112**, 313 (1988).
- A. Blaschette, F. Safari, K. Linoh und D. Koch, *Z. Naturforsch.*, **B43**, 1495 (1988).
- A. Blaschette, K. Linoh, F. Safari und H.-M. Schiebel, *Z. Naturforsch.*, **B43**, 1639 (1988).
- A. Blaschette, K. Linoh, D. Koch und L. Ernst, *Z. Naturforsch.*, **B44**, 465 (1989).
- P. G. Jones, K. Linoh und A. Blaschette, *Z. Naturforsch.*, **B45**, 267 (1990).
- A. Blaschette, J. Dalluhn, A. Fischer und P. G. Jones, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- J. Dalluhn, Dissertation, TU Braunschweig (in Vorbereitung).
- H.-H. Pröhl, Diplomarbeit, TU Braunschweig (1990).

10. A. Blaschette, J. Dalluhn, H.-H. Pröhl, P. G. Jones und P. Bubenitschek, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **70**, 91 (1992).
11. J. Dalluhn, A. Blaschette und P. G. Jones, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, im Druck.
12. A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964).
13. F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen und R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, S1 (1987).
14. H.-G. Mack, H. Oberhammer und C. O. Della Védova, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **200**, 277 (1989).
15. H. K. Cammenga, M. Epple, A. Blaschette und M. Nägeke, *Thermochim. Acta*, **151**, 171 (1989).
16. H. D. Flack und D. Schwarzenbach, *Acta Crystallogr.*, **A44**, 499 (1988).
17. H. D. Flack, *Acta Crystallogr.*, **A39**, 876 (1983).