

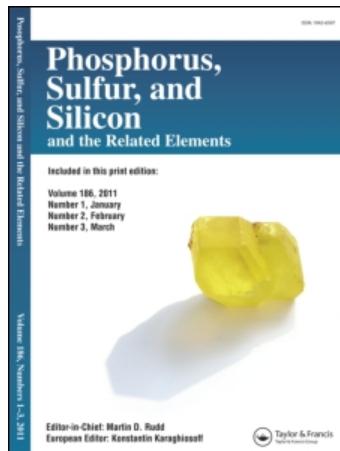
This article was downloaded by:

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>

TRITHIA-DIPHOSPHABIYCLO[2.2.1]HEPTANE

Ekkehard Fluck^a; Roland Braun^b

^a Gmelin -Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft, Frankfurt/M. 90 ^b Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Stuttgart 80

To cite this Article Fluck, Ekkehard and Braun, Roland(1990) 'TRITHIA-DIPHOSPHABIYCLO[2.2.1]HEPTANE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 53: 1, 153 — 160

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509008038023

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509008038023>

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.

TRITHIA-DIPHOSPHABICYCLO[2.2.1]HEPTANE

EKKEHARD FLUCK

*Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft,
Varrentrappstr. 40/42, D-6000 Frankfurt/M. 90*

ROLAND BRAUN

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55,
D-7000 Stuttgart 80*

Professor G. Fritz zum 70. Geburtstag gewidmet

(Received November 24, 1989)

3,6-Dialkyl-2,5-Dithioxo-1,4,2λ⁵,5λ⁵-dithiadiphosphorinan-2,5-disulfides (**1**) react with PSCl_3 to give 3,6-Dialkyl(diaryl)-1,4-dithioxo-2,5,7-trithia-1λ⁵,4λ⁵-diphosphabicyclo[2.2.1]heptanes (**2**). The reaction mechanism of their formation, and the stereochemistry are discussed. By reduction of **2** with (n-C₄H₉)₃P or (C₆H₅)₃P 3,6-Dialkyl-2,5,7-trithia-1λ³,4λ³-diphosphabicyclo[2.2.1]heptanes (**3**) are formed. **2c** reacts with one mole of (C₆H₅)₃P to give 3,6-Diethyl-1-thioxo-2,5,7-trithia-1λ⁵,4λ³-diphosphabicyclo[2.2.1]heptane, **4c**.

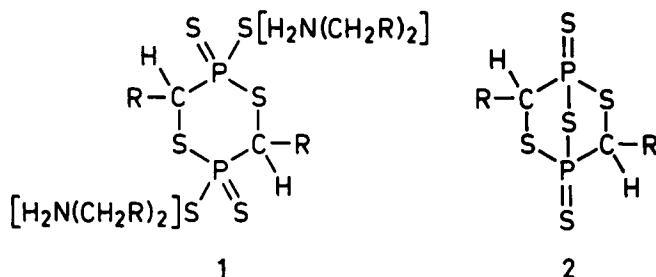
3,6-Dialkyl-2,5-dithioxo-1,4,2λ⁵,5λ⁵-dithiadiphosphorinan-2,5-disulfide (**1**) reagieren mit PSCl_3 zu 3,6-Dialkyl(diaryl)-1,4-dithioxo-2,5,7-trithia-1λ⁵,4λ⁵-diphosphabicyclo[2.2.1]heptanen (**2**). Der Reaktionsmechanismus ihrer Bildung und ihre Stereochemie werden diskutiert. Die Reduktion von **2** mit (n-C₄H₉)₃P oder (C₆H₅)₃P führt zu 3,6-Dialkyl-2,5,7-trithia-1λ³,4λ³-diphosphabicyclo[2.2.1]heptanen (**3**). **2c** reagiert mit einer äquimolaren Menge (C₆H₅)₃P zu 3,6-Diethyl-1-thioxo-2,5,7-trithia-1λ⁵,4λ³-diphosphabicyclo[2.2.1]heptan, **4c**.

Key words: Dithioxo dithiadiphosphorinan disulfides; Dithioxo trithia diphosphabicyclo[2.2.1]-heptanes; stereochemistry; reaction mechanism.

I. EINLEITUNG

In früheren Arbeiten berichteten wir über die Synthese von 2,5-Dithioxo-1,4,2λ⁵,5λ⁵-dithiadiphosphorinan-2,5-disulfiden (**1**).^{1,2}

Durch Thermolyse von **1a** wurde daraus das entsprechende 1,4-Dithioxo-2,5,7-trithia-1λ⁵,4λ⁵-diphosphabicyclo[2.2.1]heptan **2a** gewonnen und durch die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.¹ Über einen besseren Zugang zu dieser Verbindungsklasse und daraus dargestellte 3,6-Dialkyl-2,5,7-trithia-1λ³,4λ³-diphosphabicyclo[2.2.1]heptane **3** sowie über die sterischen Aspekte der beiden bicyclischen Systeme wird im folgenden berichtet.



- a) $R = i-C_3H_7$
- b) $= n-C_3H_7$
- c) $= C_2H_5$
- d) $= C_6H_5^3$

II. 3,6-DIALKYL(DIARYL)-1,4-DITHIOXO-2,5,7-TRITHIA-1 λ^5 ,4 λ^5 -DIPHOSPHABICYCLO[2.2.1]HEPTANE (2)

(a) *Darstellung und Eigenschaften*

Besser als durch Thermolyse von **1a** konnte **2a** durch Umsetzung von **1a** mit überschüssigem SPCl_3 in Acetonitril bei ca. 60°C erhalten werden. Auf analoge Weise wurden **2b** und **2c** gewonnen. Zur Herstellung der Verbindung **2d** muß die Reaktionsmischung zum Sieden erhitzt werden. **2a**, **b** und **d** sind farblose, luftstabile Festkörper, die Verbindung **2c** ist ein Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. In unpolaren Lösungsmitteln sind **2a-c** leicht löslich, **2d** ist mäßig löslich. **2a**, **b** und **d** können aus Acetonitril umkristallisiert werden. Die EI-Massenspektren der Verbindungen **2a-d** sind linienreich. Die Molpeaks treten in allen Fällen mit großer Intensität auf. Auszüge aus den EI-Massenspektren der Verbindungen **2a** und **2b** sind in Tabelle I zusammengefaßt.

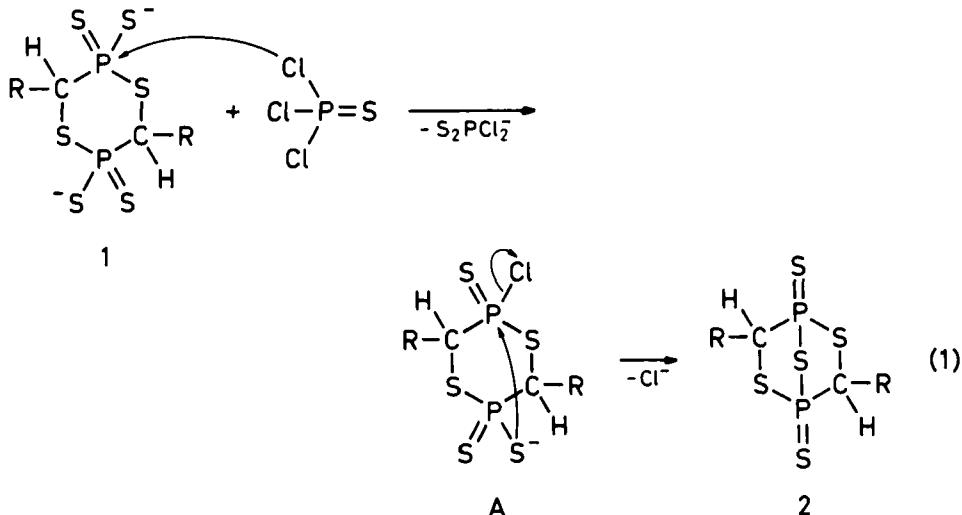
Die Reaktion der Verbindungen **1** mit OPCl_3 führt ebenfalls zu den bicyclischen Systemen **2**. Nebenreaktionen verhindern jedoch gute Ausbeuten.

TABELLE I
Auszüge aus den 70 eV EI-Massenspektren
von **2a und **2b** (Quelle 128°C (**2a**)), 138°C**
(2b**), Direkteinlaß 68°C (**2a**), 73°C (**2b**)**

<i>m/e</i>	rel. Intensität (%)		Fragment
	2a	2b	
334	100	100	M^+
183	8.1	14.2	$RCHPS_3^+$
151	92.4	67.2	$RCHPS_2^+$
119	12.9	7.7	$RCHS^+$
88	44.9	10.6	$RCHS^+$
63	50.8	38.0	PS^+

(b) *Bildungsmechanismus*

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der aus den Verbindungen **1** und SPCl_3 entstehenden Reaktionsgemische zeigen neben den Signalen der Endprodukte **2** und überschüssigem SPCl_3 jeweils ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 81.1$ ppm, das dem Dichlorodithiophosphat-Anion zuzuordnen ist.⁴ Dieser Befund legt den in Gl. (1) formulierten Reaktionsmechanismus nahe:



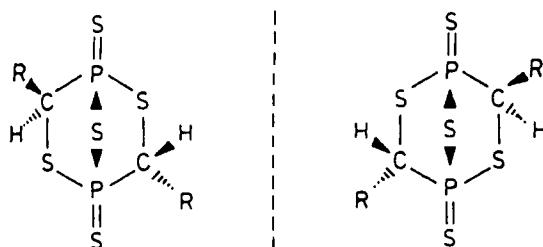
Danach führt die Substitution eines sulfidischen Schwefelatoms durch Chlorid aus SPCl_3 zu *A*. Der folgende intramolekulare nucleophile Angriff eines sulfidischen Schwefelatoms am zweiten Phosphoratom hat den Wiederaustritt des Chloridions und die Bildung der $\text{P}=\text{S}=\text{P}$ -Brücke zur Folge. Ein derartiger Mechanismus steht im Einklang mit den folgenden Ausführungen zur Stereochemie der Verbindungen **2**. Es wird stets nur ein Enantiomerenpaar gebildet. Versuche, die Bildung des Bicyclus **2** durch Verwendung eines Überschusses an SPCl_3 , zugunsten der P,P' -Dichloroverbindung zurückzudrängen, führten nicht zum Ziel.

III. STEREOCHEMIE DER VERBINDUNGEN 2

Die Verbindung **2a** kristallisiert nach früheren Untersuchungen¹ in der zentro-symmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$. Bezuglich der Bindungslängen und -winkel weist das Molekül keine Besonderheiten auf. Die Verbindungen **2** besitzen 4 chirale Zentren (P- und C-Atome des sechsgliedrigen Rings). Die mögliche Anzahl von Stereoisomeren wird durch die Geometrie des Moleküls auf 8 reduziert. Die C_2 -Symmetrie des bicyclischen Gerüstes lässt für die P-Atome eines Moleküls nur die gleiche absolute Konfiguration zu (1R, 4R-und 1S, 4S-).

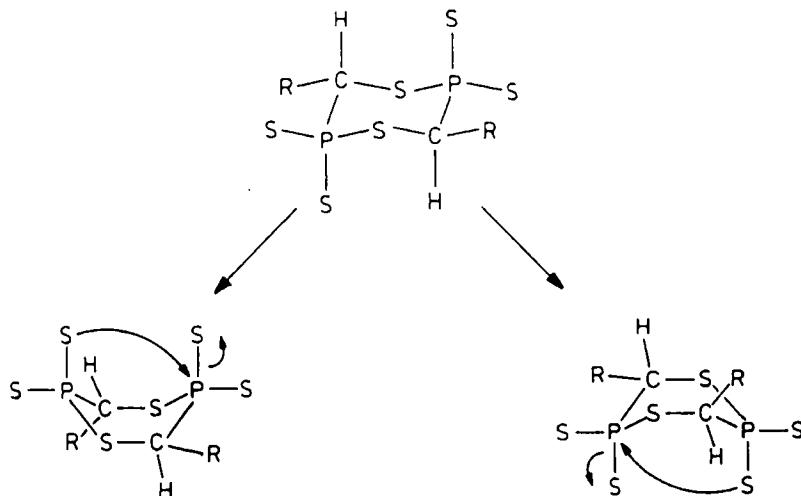
Die in der zitierten Arbeit¹ untersuchte Verbindung **2a** zeigt für die Ringkohlenstoffatome eine unterschiedliche absolute Konfiguration (3R, 6S- oder 3S, 6R-). Die Isopropylreste besetzen die äquatoriale und axiale Position. Eine Vertauschung der Alkylreste in einem Molekül führt zur Identität. Somit

verbleiben 2 Stereoisomere, bei denen es sich um ein Enantiomerenpaar handelt:



Dementsprechend enthält die Elementarzelle von **2a** ein Paar der Enantiomeren. Für den vorliegenden Fall ist dies die Voraussetzung für die gefundene Raumgruppe **P1**.

Die Existenz äquivalenter Mengen der beiden Formen folgt daraus, daß **2** aus **1** durch einen nucleophilen Angriff eines sulfidischen Schwefelatoms am entfernten Phosphoratom erzeugt wird. Dabei muß die Sesselform von **1** in die Wannenform übergehen:



Anschließend werden die P-Atome durch P-S-Bindungsknüpfung in der Konfiguration R oder S fixiert. Die Umgebung der Kohlenstoffatome ist bereits in der Ausgangsverbindung **1** festgelegt.

IV. 3,6-DIALKYL-2,5,7-TRITHIA-1 λ^3 ,4 λ^3 -DIPHOSPHABICYCLO[2.2.1]-HEPTANE (3)

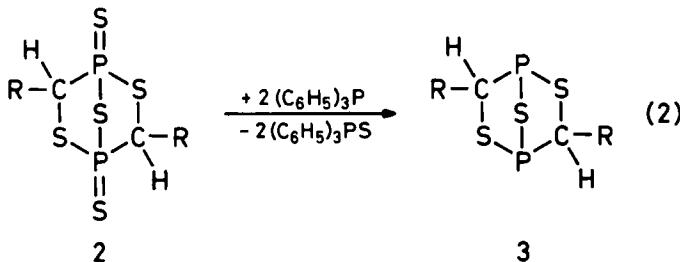
Orientierende Versuche zeigten, daß sich die Verbindungen des Typs **2** mit Tri-n-butyl- oder Triphenylphosphan zu den entsprechenden 1 λ^3 ,4 λ^3 -Diphosphabicyclo[2.2.1]heptanen (3) entschwefeln lassen. Eine Trennung des Reaktionsgemisches gelang jedoch nur bei der Verwendung der zweifach molaren Menge Triphenylphosphan. So werden durch 24-stündiges Erwärmen eines

TABELLE II

Auszüge aus den 70 eV EI-Massenspektren von **3a** und **3b** (Quelle 128°C, Direkteinlaß 28°C)

<i>m/e</i>	rel. Intensität (%)		Fragment
	3a	3b	
270	99.3	100	M^+
214	22.1	4.2	$RCHP_2S_3^+$
182	29.4	60.8	$RCHP_2S_2^+$
151	11.5	4.2	$RCHPS_2^+$
119	18.9	46.3	$RCHPS^+$
126	100	36.7	$P_2S_2^+$
87	3.8	14.3	$RCHP^+$
63	49.8	44.8	PS^+
55	19.5	21.7	$C_4H_7^+$

Gemisches aus **2a-c** und $(C_6H_5)_3P$ in Toluol auf 60°C die 3,6-Dialkyl-2,5,7-trithia-1 λ^3 , 4 λ^3 -diphosphabicyclo[2.2.1]heptane **3a-c** in guten Ausbeuten als destillierbare, farblose Öle erhalten (Gl. 2):

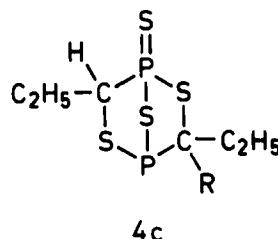


Die Zusammensetzungen der Verbindungen **3** sind elementaranalytisch gesichert. In den linienreichen EI-Massenspektren treten die Molpeaks mit großer Intensität auf. Auszüge aus den Massenspektren der Verbindungen **3a** und **b** sind in Tabelle II verzeichnet.

Für die Stereochemie der Verbindungen **3a-c** gelten die Aussagen im Abschnitt III, da von der reduktiven Entschwefelung der Verbindungen **2a-c** keine Bindungen des bicyclischen Gerüstes betroffen sind. Eine Inversion der Konfiguration der Ringkohlenstoffatome kann ausgeschlossen werden.

V. 3,6-DIETHYL-1-THIOXO-2,5,7-TRITHIA-1 λ^5 ,4 λ^3 -DIPHOSPHABICYCLO[2.2.1]HEPTAN

Setzt man **2c** mit einer äquivalaren Menge Triphenylphosphan in Toluol bei Zimmertemperatur um, so ist nach Ablauf von 3 Tagen das Triphenylphosphan nach Aussage des ^{31}P -NMR-Spektrums verbraucht. Triphenylphosphansulfid wird abgeschieden. Neben einem der letztgenannten Verbindung zuzuordnenden Resonanzsignal treten im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung vier Dubletts mit annähernd gleicher Intensität auf. Sie sind der Titelverbindung dieses Abschnitts **4c** zuzuordnen, die in Form zweier Diastereomerer **α** und **β** auftritt.

**4c**

Ihre chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten betragen

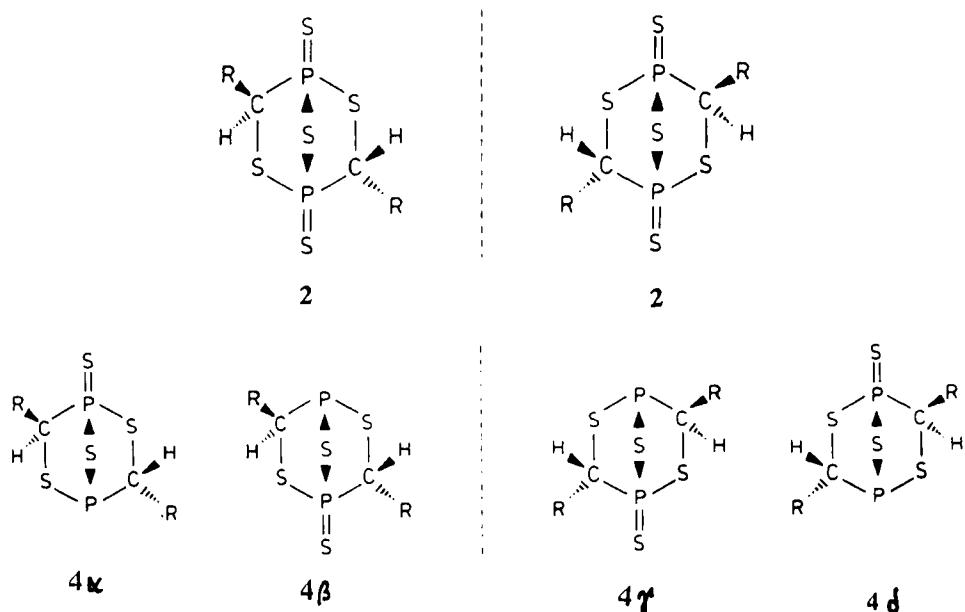
4c,α: $\delta(P^V) = 51.7$ ppm, $\delta(P^{III}) = 134.5$ ppm, $J(PP) = 12.8$ Hz

4c,β: $\delta(P^V) = 59.1$ ppm, $\delta(P^{III}) = 137.8$ ppm, $J(PP) = 10.9$ Hz

Kleine Kopplungskonstanten $^2J(PP)$ von P^V -X-P^{III}-Verbindungen sind die Regel.⁵

Die Beobachtung zweier diastereomerer Formen von **4** beweist erneut die Bildung von Enantiomeren bei den Synthesen von **2** und **3**. Aus den Enantiomeren von **2** werden durch Reduktion jeweils eines P-Atoms vier verschiedene Stereoisomere gebildet, wie dies in Abb. 1 verdeutlicht ist.

4a und **4δ**, sowie **4β** und **4γ** sind wieder Enantiomerenpaare, während es sich bei **4α** und **4β** bzw. **4γ** und **4δ** um Diastereomere handelt, die sich in ihren NMR-Spektren unterscheiden. Eine weitere Zuordnung der ³¹P-NMR-Daten wäre nur über eine Röntgenstrukturanalyse der getrennten Isomeren möglich. Verbindung **4c** ist thermisch nicht beständig, sondern geht bei Temperaturen zwischen 100 und 140°C in **2c** und **3c** über.

ABBILDUNG 1 Stereoisomere von **2** und **4**.

Wir danken Herrn Dr. W. Rozdzinski, Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart, für die Aufnahme der Massenspektren, dem Fonds der Chemischen Industrie für gewährte Unterstützung. Der eine von uns (R. B.) dankt der Max-Planck-Gesellschaft für ein Doktorandenstipendium.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten wurden in einer Schutzgasatmosphäre aus getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach bekannten Verfahren getrocknet und mit Argon gesättigt.

Zur Aufnahme der NMR-Spektren standen die Spektrometer WP-60, WP-80 und HFX-90 der Firma Bruker Meßtechnik AG, Rheinstetten, zur Verfügung. Die chemischen Verschiebungen δ (^{31}P) beziehen sich auf 85%ige wäßrige Orthophosphorsäure als äußeren Standard. Die Massenspektren wurden mit einem Spektrometer der Firma Varian, Typ MAT 711, registriert.

3,6-Dialkyl(diaryl)-2,5-dithioxo-2,5,7-trithia-1*λ*⁵,4*λ*⁵-diphosphabicyclo[2.2.1]heptane (2). Eine Suspension von **1** wird in einer Lösung von SPCl_3 in Acetonitril erwärmt. **1** geht unter Bildung von **2** in Lösung. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur werden überschüssiges SPCl_3 und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der zurückbleibende Kristallbrei wird mit mehreren Portionen CS_2 extrahiert. Die vereinigten Extrakte befreit man im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel und kristallisiert zurückbleibendes **2** aus Acetonitril um.

3,6-Diisopropyl-2,5-dithioxo-2,5,7-trithia-1*λ*⁵,4*λ*⁵-diphosphabicyclo[2.2.1]heptan (2a). 30 g (47.8 mmol) **1a**,¹ 16.9 g (100 mmol) SPCl_3 , 50 ml Acetonitril. Reaktionsdauer: 2 h bei 60°C. Ausbeute: 11.6 g, d.s. 72.8% d.Th. Fp. 101–103°C (104–110°C¹). $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{P}_2\text{S}_5$ (334.48). Ber.: C 28.73; H 4.81; P 18.52; S 47.93; Gef.: C 28.67; H 4.82; P 18.60; S 47.50. ^{31}P -NMR (C_6D_6): 85.5 ppm (87.8 ppm¹). ^1H -NMR (C_6D_6 /TMS): 0.53 ppm; 0.77 ppm; 0.90 ppm; 1.01 ppm; $^3J(\text{HH})$ = 6.8 u. 6.6 Hz [CH_3]; 2.60 (m) [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; 4.10 ppm; 4.16 ppm; $^3J(\text{HH})$ = 2.0 u. 7.6 Hz [Ring-CH]. ^{13}C -NMR (C_6D_6 /TMS): 16.7 ppm; 19.4 ppm; 21.0 ppm; 24.2 ppm [CH_3]; 30.1 ppm; 31.1 ppm [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; 78.5 ppm; 78.7 ppm [Ring-CH]. IR (cm⁻¹): 2972 s, 2935 m, 2899 sh, 2875 m, 1465 s, 1396 s, 1376 s, 1335 m, 1307 w, 1266 w, 1235 vw, 1221 vw, 1177 m, 1101 m, 1074 m, 1018 w, 828 w, 777 m, 696 vs, 552 s, 527 s, 432 w, 395 m (vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter, b = breit).

3,6-Di-*n*-propyl-2,5-dithioxo-2,5,7-trithia-1*λ*⁵,4*λ*⁵-diphosphabicyclo[2.2.1]heptan (2b). 60 g (95.6 mmol) **1b**,¹ 34.9 g (200 mmol) SPCl_3 , 100 ml Acetonitril. Reaktionsdauer: 3 h bei 50°C. Fp. 60–62°C. Ausbeute: 18.5 g, d.s. 57.6% d.Th. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{P}_2\text{S}_5$ (334.48). Ber.: C 28.73; H 4.81; P 18.52; S 47.93. Gef.: C 28.67; H 4.55; P 18.34; S 47.86. ^{31}P -NMR (C_6D_6): 85.8 ppm, 69.6 ppm, $^2J(\text{PP})$ = 73.8 Hz. ^1H -NMR (C_6D_6 /TMS): 3.8–4.7 ppm (m). [Ring-CH]. Die Signale der übrigen Protonen wurden wegen Überlappungen nicht zugeordnet. ^{13}C -NMR (C_6D_6 /TMS): 14.6 ppm (s, breit) [CH_3]; 14.8 ppm (s, breit) [CH_3]; 20.0 ppm (d), $J(\text{PC}) + J(\text{P}'\text{C})$ = 14.6 Hz [CH_2CH_3]; 24.2 ppm (d), $J(\text{PC}) + J(\text{P}'\text{C})$ = 15.6 Hz [CH_2CH_3]; 31.9 ppm (s, breit) [$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$]; 36.8 ppm (s, breit) [$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$]; 72.1 ppm (4 Linien gleicher Intensität) [Ring-CH]. IR (cm⁻¹): 2964 s, 2936 m, 2893 m, 2876 m, 1463 m, 1435 w, 1385 w, 1346 vw, 1312 vw, 1290 vw, 1263 w, 1202 w, 1188 w, 1154 vw, 1081 s, 1022 w, 1001 w, 972 w, 784 s, 760 m, 692 vs, 559 s, 526 s, 457 vw, 449 vw, 407 s.

3,6-Diethyl-2,5-dithioxo-2,5,7-trithia-1*λ*⁵,4*λ*⁵-diphosphabicyclo[2.2.1]heptan (2c). 33.5 g (61.7 mmol) **1c**,¹ 22.0 g (130 mmol) SPCl_3 , 60 ml Acetonitril. Reaktionsdauer: 3 h bei 60°C. **2c** ist ein blaßgelbes Öl, das mit kaltem Acetonitril gewaschen wurde. Ausbeute: 14.6 g, d.s. 77.2% d.Th. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{P}_2\text{S}_5$ (306.43). Ber.: C 23.52; H 3.95; P 20.22; S 52.32. Gef.: C 23.43; H 3.97; P 20.54; S 52.08. ^{31}P -NMR (C_6D_6): 86.2 ppm, 89.7 ppm, $^2J(\text{PP})$ = 72.5 Hz. ^1H -NMR (C_6D_6 /TMS): 1.1 ppm (m) [CH_3]; 1.4–2.9 ppm (m) [CH_2CH_3]; 3.8–4.6 ppm (m) [Ring-CH]. ^{13}C -NMR (C_6D_6 /TMS): Alle Signale sind X-Teile eines ABX-Spektrums, 11.8 ppm (d), $J(\text{PC}) + J(\text{P}'\text{C})$ = 15.6 Hz [CH_3]; 15.8 ppm (d), $J(\text{PC}) + J(\text{P}'\text{C})$ = 15.8 Hz [CH_3]; 23.8 ppm (s, breit) [CH_2CH_3]; 28.5 ppm (s, breit) [CH_2CH_3]; 73.1 ppm (m), [Ring-CH]. IR (cm⁻¹): 2960 s, 2930 m, 2885 m, 1453 s, 1435 m, 1378 m, 1335 w, 1282 w, 1214 m, 1147 w, 1130 w, 1076 m, 1065 m, 1025 w, 907 m, 810 m, 772 s, 733 m, 695 vs, 650 m, 628 m, 554 s, 523 s, 460 w, 443 vw, 417 s, 342 w, 323 vw.

3,6-Diphenyl-2,5-dithioxo-2,5,7-trithia-1*λ*⁵,4*λ*⁵-diphosphabicyclo[2.2.1]heptan (2d). 16.2 g (16.0 mmol) **1d**,² 6.6 g (39 mmol) SPCl_3 , 50 ml Acetonitril. Reaktionsdauer: 2 h bei 100°C. Fp. 180–184°C.

Ausbeute: 3.7 g, d.s. 57.5% d.Th. $C_{14}H_{12}P_2S_5$ (402.52). Ber.: C 41.78; H 3.01; P 15.39; S 39.83. Gef.: C 41.96; H 3.02; P 15.52; S 40.09. ^{31}P -NMR ($C_6D_6/CS_2 = 1:1$): 82.9 ppm. 1H -NMR ($C_6D_6/CS_2/TMS$): 5.38 ppm (m) [Ring-CH]; 7.33 ppm (m) [Phenyl-H]. ^{13}C -NMR ($C_6D_6/CS_2/TMS$): 74.2 ppm (m) [Ring-CH]; 129.2 ppm (m) [Phenyl-C]. IR (cm^{-1}): 3048 vw, 3025 vw, 2895 w, 2875 m, 1491 m, 1448 m, 1220 vw, 1168 vw, 1132 vw, 1110 w, 1075 w, 1030 w, 912 vw, 800 m, 790 s, 749 w, 731 w, 720 m, 700 s, 690 vs, 675 sh, 590 w, 548 s, 525 s, 494 w, 400 s.

3,6-Dialkyl-2,5,7-trithia-1 λ^3 ,4 λ^3 -diphosphabicyclo[2.2.1]heptane (3). Eine Lösung von **2** wird mit der zweifach molaren Menge Triphenylphosphan in Toluol 24 h auf 60°C erwärmt. Feinkristallines $(C_6H_5)_3PS$ scheidet sich teilweise ab. Anschließend wird Toluol i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit n-Pentan versetzt und die Mischung 24 h bei -25°C stehen gelassen. Ausgeschiedenes $(C_6H_5)_3PS$ wird in der Kälte abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingeengt und das Rohprodukt im Feinvakuum fraktioniert destilliert.

3,6-Diisopropyl-2,5,7-trithia-1 λ^3 ,4 λ^3 -diphosphabicyclo[2.2.1]heptan (3a). 3.1 g (9.3 mmol) **2a**, 4.9 g (18.6 mmol) $(C_6H_5)_3P$, 30 ml Toluol. Sdp.: 92–100°C/0.0005 Torr. Ausbeute: 1.6 g, d.s. 67.5% d.Th. $C_8H_{16}P_2S_3$ (270.36). Ber.: C 35.54; H 5.97; P 22.91; S 35.58. Gef.: C 35.50; H 5.85; P 23.07; S 35.65. ^{31}P -NMR (C_6D_6): 99.8 ppm u. 109.2 ppm, 2J (PP) = 45.2 Hz. 1H -NMR (C_6D_6/TMS): 0.81 ppm (d), 3J (HH) = 5.6 Hz [CH₃]; 0.89 ppm (d), 3J (HH) = 5.6 Hz [CH₃]; 0.99 ppm (d), 3J (HH) = 2.5 Hz [CH₃]; 1.07 ppm (d), 3J (HH) = 2.5 Hz [CH₃]; 1.47 ppm (m) [CH(CH₃)₂]; 1.99 ppm (m) [CH(CH₃)₂]; 3.32 ppm (ddd), 2J (PH) = 15.1 Hz, 3J (HH) = 10.3 Hz, 3J (PH) = 1.2 Hz [Ring-CH]; 3.56 ppm (ddd), 2J (PH) = 12.5 Hz, 3J (HH) = 7.1 Hz, 3J (PH) = 1.5 Hz [Ring-CH]. ^{13}C -NMR (C_6D_6/TMS): 21.1 ppm, 3J (PC) = 6.8 Hz [CH₃]; 22.9 ppm, 3J (PC) = 15.6 Hz [CH₃]; 26.9 ppm, 3J (PC) = 5.9 Hz [CH₃]; 27.1 ppm, 3J (PC) = 16.5 Hz [CH₃]; 31.7 ppm, 3J (PC) = 8.6 Hz, 2J (PC) = 2.7 Hz [CH(CH₃)₂]; 34.9 ppm, 3J (PC) = 11.4 Hz, 2J (PC) = 0.9 Hz [CH(CH₃)₂]; 77.0 ppm, 1J (PC) = 54.4 Hz [Ring-CH]; 78.8 ppm, 1J (PC) = 54.8 Hz, 2J (PC) = 1.7 Hz [Ring-C]. IR (cm^{-1}): 2960 vs, 2930 s, 2870 s, 2733 vw, 2595 vw, 2370 vw, 1466 s, 1390 s, 1371 s, 1329 m, 1312 w, 1218 m, 1161 m, 1081 m, 936 w, 924 w, 836 w, 819 vw, 748 m, 696 vw, 662 w, 658 w, 644 w, 495 vs, 484 s, 449 s, 406 vw, 379 vw.

3,6-Di-n-propyl-2,5,7-trithia-1 λ^3 ,4 λ^3 -diphosphabicyclo[2.2.1]heptan (3b). 14.7 g (43.9 mmol) **2b**, 23.1 g (87.9 mmol) $(C_6H_5)_3P$, 80 ml Toluol. Sdp.: 122–124°C/0.001 Torr. Ausbeute: 9.3 g, d.s. 78.8% d.Th. $C_8H_{16}P_2S_3$ (270.36). Ber.: C 35.54; H 5.97; P 22.91; S 35.58. Gef.: C 35.74; H 6.02; P 24.13; S 35.79. ^{31}P -NMR (C_6D_6): 100.6 ppm u. 110.5 ppm, 2J (PP) = 42.7 Hz. 1H -NMR (C_6D_6/TMS): 3.5 ppm (m) [Ring-CH]. Die Signale der übrigen Protonen wurden nicht zugeordnet. ^{13}C -NMR (C_6D_6): 14.7 ppm; 15.0 ppm [CH₃]; 22.2 ppm, 3J (PC) = 13.7 Hz [CH₂CH₃]; 26.7 ppm, 3J (PC) = 11.9 Hz [CH₂CH₃]; 32.6 ppm, 3J (PC) = 11.9 Hz, 2J (P'C) = 2.3 Hz [CH₂CH₂CH₃]; 40.5 ppm, 3J (PC) = 13.7 Hz, 2J (P'C) < 1.8 Hz [CH₂CH₂CH₃]; 67.0, 1J (PC) = 50.4 Hz, 2J (P'C) < 1.8 Hz, 1J (CH) ≈ 140 Hz [Ring-CH]; 69.8, 1J (PC) = 50.4 Hz, 2J (P'C) < 1.8 Hz, 1J (CH) ≈ 140 Hz [Ring-CH]. IR (cm^{-1}): 2962 vs, 2931 vs, 2876 s, 2841 m, 2735 w, 1466 s, 1435 m, 1384 m, 1346 w, 1291 w, 1263 w, 1202 m, 1153 w, 1124 w, 1096 w, 1075 s, 1001 w, 971 w, 892 m, 878 w, 857 vw, 773 w, 754 m, 740 w, 726 w, 695 vw, 676 vw, 611 m, 500 s, 480 s, 447 s, 411 vw.

3,6-Diethyl-2,5,7-trithia-1 λ^3 ,4 λ^3 -diphosphabicyclo[2.2.1]heptan (3c). 9.9 g (32.3 mmol) **2c**, 16.9 g (64.4 mmol) $(C_6H_5)_3P$, 60 ml Toluol. Sdp.: 95–96°C/0.005 Torr. Ausbeute: 6.5 g, d.s. 83.0% d.Th. $C_6H_{12}P_2S_3$ (242.30). Ber.: C 29.74; H 4.99; P 25.57; S 39.70. Gef.: C 30.07; H 4.99; P 25.67; S 39.63. ^{31}P -NMR, Reinsubstanz: 99.3 ppm u. 109.7 ppm, 2J (PP) = 44.0 Hz. 1H -NMR (C_6D_6/TMS): 0.8 ppm (m) [CH₃]; 1.0–2.0 ppm (m) [CH₂CH₃]; 3.55 ppm (m) [Ring-CH]. ^{13}C -NMR (C_6D_6/TMS): 14.5 ppm, 3J (PC) = 13.7 Hz; 18.6 ppm, 3J (PC) = 11.9 Hz [CH₃]; 24.8 ppm, 3J (PC) = 13.7 Hz, 2J (P'C) ≈ 0.3 Hz; 32.2 ppm, 3J (PC) = 14.6 Hz, 2J (P'C) < 0.3 Hz [CH₂CH₃]; 69.7 ppm, 1J (PC) = 50.3 Hz; 72.5 ppm, 1J (PC) = 50.3 Hz [Ring-C]. IR (cm^{-1}): 2964 s, 2931 m, 2873 m, 2849 w, 1457 s, 1438 m, 1380 m, 1334 w, 1286 w, 1266 w, 1215 w, 1156 w, 1124 w, 1066 m, 1055 sh, 1023 w, 899 w, 802 m, 728 w, 698 vw, 603 w, 535 vw, 495 s, 481 s, 446 s, 416 vw.

LITERATUR

- P. J. Retuert, E. Fluck, H. Riffel und H. Hess, *Z. anorg. Allg. Chem.* **521**, 153 (1985).
- R. Braun und E. Fluck, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- 1d** wird als Tribenzylammoniumsalz isoliert.
- E. Fluck und B. Neumüller, *Z. anorg. allg. Chem.* **534**, 27 (1986).
- C. Brevard und M. Demarcq, *Chem. Phys. Lett.* **82**, 167 (1981).