

Alfred Schmidpeter und Helmut Groeger

Über Phosphazene, VII¹⁾

Thioureido-thiophosphinsäuren

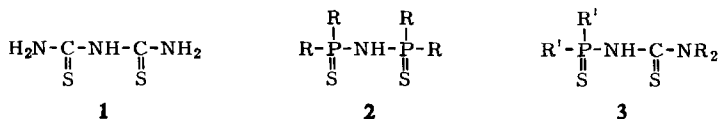
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 6. April 1967)

Diphenylthiophosphinyl-isothiocyanat addiert 1 bis 2 Mol eines Amins zu Thioureido-thiophosphinsäuren (4—6) bzw. deren Ammoniumsalzen (7—9). Diese zersetzen sich thermisch in Abhängigkeit von der Basizität des Amins und von den Bedingungen unter Amin- bzw. Rhodanid-Abspaltung. Die Methylierung eines Thioureido-thiophosphinat-Ions erfolgt ausschließlich am Schwefel, und zwar bevorzugt am kohlenstoffgebundenen, die Protonierung hingegen am Imid-Stickstoff.

Phosphinsulfide erinnern hinsichtlich ihrer Donatoreigenschaften an Thioharnstoffe. In beiden Verbindungsklassen ist der Schwefel alkylierbar, wobei Mercapto-phosphonium-^{2,3)} bzw. Isothiuroniumsalze entstehen. Noch weitergehend ist die Parallele zwischen Dithiobiuret (1) und den Dithio-imidodiphosphinsäuren (2; R = C₆H₅⁴⁾, CH₃⁵⁾), in denen jeweils zwei Thioharnstoff- bzw. Phosphinsulfid-Funktionen miteinander verknüpft sind.

Zwar entsprechen sich die Bindungsverhältnisse in 1 und 2 wegen der Verschiedenheit der daran beteiligten Atomfunktionen von Kohlenstoff und Phosphor nicht so vollkommen wie die Formelbilder es glauben machen, ihr chemisches Verhalten weist dessen ungeachtet deutliche Entsprechungen auf. In beiden Fällen wird es bestimmt durch den schwach sauren Charakter der zentralen NH-Gruppe und die zwei, die Enden einer fünfgliedrigen Kette bildenden Schwefelatome. Zusammengekommen ergibt sich daraus die Befähigung zur Bildung von Sechsringschelaten⁶⁾.



Der angestellte Vergleich von 1 und 2 legt die Einbeziehung gemischter Verbindungen nahe, in denen eine Phosphinsulfid- und eine Thioharnstoffhälfte zur Molekel vereinigt und so in eine intramolekulare Konkurrenz zueinander gesetzt sind (3). Wir

¹⁾ VI. Mittel.: A. Schmidpeter und K. Stoll, *Angew. Chem.* **79**, 242 (1967).

²⁾ A. Hantzsch und H. Hibbert, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **40**, 1508 (1907).

³⁾ A. Schmidpeter, B. Wolf und K. Düll, *Angew. Chem.* **77**, 737 (1965).

⁴⁾ A. Schmidpeter und H. Groeger, *Z. anorg. allg. Chem.* **345**, 106 (1966).

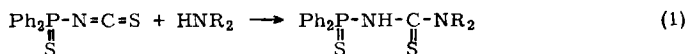
⁵⁾ A. Schmidpeter und J. Ebeling, unveröffentlicht.

⁶⁾ Vgl. dazu die IX. Mittel. dieser Reihe: H. Groeger und A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* **100**, (1967), im Druck.

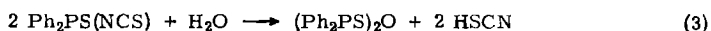
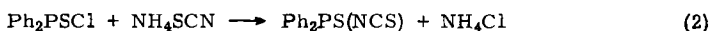
haben die Vertreter mit $R' = C_6H_5$ und $R = H, CH_3$ dargestellt. Die Verbindungen können als Thiophosphinyl-thioharnstoffe oder als Thioureido-thiophosphinsäuren bezeichnet werden.

Darstellung

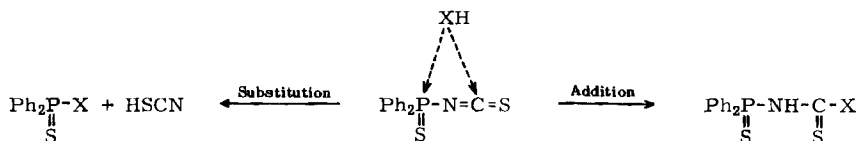
Als Weg für die Darstellung der Thioureido-diphenylthiophosphinsäuren bot sich die Addition einesamins an das Diphenylthiophosphinyl-isothiocyanat an:



Das Isothiocyanat $Ph_2PS(NCS)$ läßt sich nach einer für $PS(NCS)_3$ und $PhPS(NCS)_2$ beschriebenen Methode⁷⁾ aus dem Chlorid und Ammoniumrhodanid in Acetonitril in guter Ausbeute erhalten (2). Die destillierbare, bei 48° schmelzende Substanz reagiert im Gegensatz zum $PS(NCS)_3$ ⁷⁾ nur langsam mit Luftfeuchtigkeit unter Bildung von Diphenylthiophosphinsäure-anhydrid⁸⁾ (3).

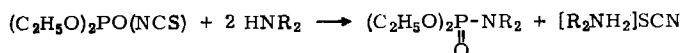
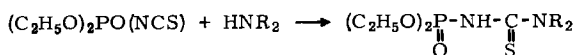


Einem nucleophilen Agens bieten sich am Thiophosphinyl-isothiocyanat zwei angreifbare Positionen: der Phosphor und der Isothiocyanat-Kohlenstoff.



Im ersten Fall sollte der Angriff zur Substitution führen; das Pseudohalogenid Isothiocyanat verhält sich hier nicht anders als das als Ausgangsmaterial dienende Chlorid. Beispiel einer solchen Reaktion ist die erwähnte Hydrolyse. Im anderen Fall wird das Nucleophil addiert, und bei $XH = R_2NH$ sollten die gewünschten Thioureido-thiophosphinsäuren entstehen.

Für einige Phosphoryl-isothiocyanate sind die Reaktionsweisen mit Nucleophilen bekannt⁹⁻¹¹⁾. Ein charakteristisches Beispiel ist die Umsetzung von Diäthoxyphosphoryl-isothiocyanat mit sekundären Aminen. Sie liefert die beiden möglichen Reaktionsprodukte nebeneinander¹¹⁾:



Bei der entsprechenden Reaktion der Thiophosphoryl-isothiocyanate wird eine Substitution nicht erwähnt.

⁷⁾ D. B. Sowerby, J. inorg. nuclear Chem. **22**, 205 (1961); B. S. Green, D. B. Sowerby und K. J. Wilksne, Chem. and Ind. **1960**, 1306.

⁸⁾ T. R. Hopkins und P. W. Vogel, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4447 (1956).

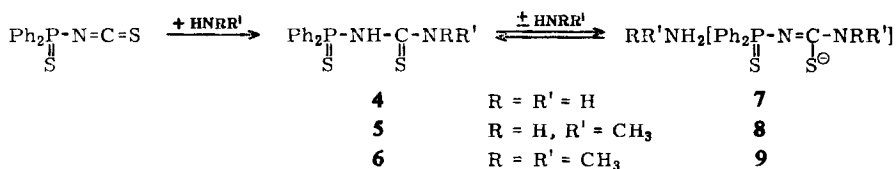
⁹⁾ G. Tesi, R. J. A. Otto, F. G. Sherif und L. F. Audrieth, J. Amer. chem. Soc. **82**, 528 (1960).

¹⁰⁾ D. T. Elmore und J. R. Ogle, J. chem. Soc. [London] **1959**, 2286.

¹¹⁾ J. Michalski und J. Wiczorkowski, Roczniki Chem. **31**, 585 (1957); C. A. **1958**, 5283.

Ob ein gegebenes Agens bevorzugt substituierend einwirkt oder addiert wird, hängt offenbar von der Elektrophilie des Phosphors relativ zu der des Isothiocyanat-Kohlenstoffs ab und wird somit von den Substituenten am Phosphor bestimmt. Verglichen mit dem Phosphor in den oben erwähnten Phosphoryl-isothiocyanaten ist er in Thiophosphinyl-isothiocyanaten weniger elektrophil. Bei deren Umsetzung mit Aminen sollte deshalb die Substitution gegenüber der erwünschten Addition zurücktreten¹²⁾.

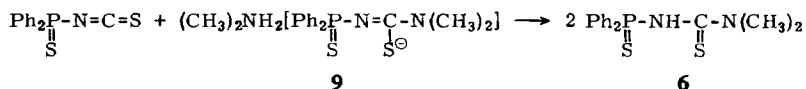
Wir setzten $\text{Ph}_2\text{PS}(\text{NCS})$ mit NH_3 , CH_3NH_2 und $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ um. In keinem Fall beobachteten wir die Bildung von Rhodanid, die Amine wurden vielmehr ausschließlich addiert. Abweichend von allen in der Literatur erwähnten verwandten Reaktionen (s. o.) fanden wir jedoch, daß bis zu zwei Mol Amin aufgenommen werden. Die Aufnahme des zweiten Mols war unschwer als Bildung des Ammoniumsalzes zu deuten.



Die Stabilität der Salze **7**, **8** und **9** ist allerdings sehr unterschiedlich. Mit Ammoniak fällt aus einer ätherischen Lösung von $\text{Ph}_2\text{PS}(\text{NCS})$ ein Gemisch aus Thioureido-diphenylthiophosphinsäure (**4**) und Ammonium-thioureido-diphenylthiophosphinat (**7**) an. Im Vakuum verliert **7** das zweite Mol Ammoniak leicht wieder. Es ist auch bei Raumtemperatur schon so weitgehend dissoziiert, daß es sich nicht rein isolieren läßt.

Wird das Isothiocyanat mit Methylamin in Äther umgesetzt, so läßt sich die [3-Methyl-thioureido]-diphenylthiophosphinsäure (**5**) gewinnen, in Methylenchlorid entsteht jedoch ihr Methylammoniumsalz **8**. Auch dieses verliert leicht, wenn auch langsamer als **7**, die zweite Molekel Amin und geht nach längerer Zeit, rasch im Vakuum, in **5** über.

Aus Dimethylamin und $\text{Ph}_2\text{PS}(\text{NCS})$ in Äther entsteht sofort das Dimethylammonium-[3.3-dimethyl-thioureido]-diphenylthiophosphinat (**9**). Sein Abbau zu **6** gelingt im Hochvakuum bei 40°. Bei höherer Temperatur zersetzt es sich in anderer Weise (vgl. nächsten Abschnitt). In einfacher Weise läßt sich **6** auch durch Komproportionierung gewinnen.



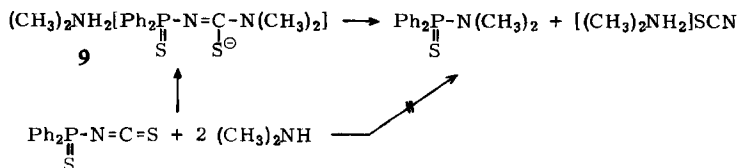
Die mit der Zahl der Methylgruppen zunehmende Dissoziationsbeständigkeit der Salze entspricht der Basizitätszunahme der zugrundeliegenden Amine. Die in gleicher Abfolge andererseits zu erwartende Aciditätsminderung der Thioureido-thiophosphinsäuren ist offenbar gering.

¹²⁾ Farbenfabriken Bayer (Erf. G. Schrader), D. A. S. 1129953 (1960), C. 1963, 13718.

Mit Alkalihydroxid in Methanol werden sowohl die Thioureido-thiophosphinsäuren wie auch die zugehörigen Ammoniumsalze leicht in die Alkalisalze übergeführt.

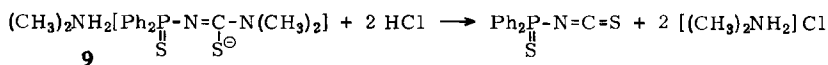
Zersetzungsreaktionen

Erwärmt man **9** auf 100°, so tritt selbst im Wasserstrahlvakuum an die Stelle der Dissoziation eine thermische Zersetzung in Diphenylthiophosphinsäure-dimethylamid und Dimethylammonium-rhodanid:

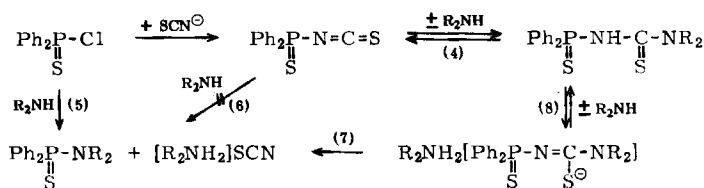


Über die Stufen der Addition und Thermolyse entstehen somit die Produkte der direkt nicht eintretenden Substitution. Womöglich nehmen auch die eingangs erwähnten Substitutionsreaktionen an Phosphoryl-isothiocyanaten diesen Umweg.

Um beim Methylammoniumsalz **8** die entsprechende thermische Zersetzung herbeizuführen, muß die Dissoziation durch Einschmelzen der Probe zurückgedrängt werden. Die Zersetzung des Ammoniumsalzes **7** läßt sich auch auf diese Weise nicht erreichen. Es ist bei der hierfür nötigen Temperatur offenbar schon vollständig dissoziiert. Die thermische Zersetzung ist an das Anion gebunden; die freien Säuren sind bei 100° stabil. Auch die erste Stufe der Amin-Addition an das Isothiocyanat ist umkehrbar, wie die Reaktion von **9** mit wäßriger Salzsäure zeigt:



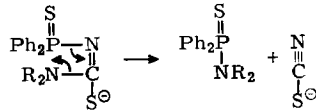
Das folgende Schema faßt die im System Diphenylthiophosphinyl-isothiocyanat/Amin auftretenden Reaktionen zusammen:



Während Ph_2PSCl mit Aminen erwartungsgemäß das zugehörige Amid liefert (5), bleibt beim Pseudohalogenid $\text{Ph}_2\text{PS}(\text{NCS})$ diese Substitutionsreaktion (6) aus. An ihre Stelle tritt die Addition von 1 oder 2 Mol Amin (4) bzw. (4),(8). Erst die thermische Zersetzung (7) des Ammonium-thioureido-diphenylthiophosphinates ergibt auch hier schließlich das Amid. Voraussetzung hierfür ist, daß das Ammoniumsalz bezüglich der Rückspaltung (8) stabil genug ist, bzw. die Rückspaltung unterdrückt wird.

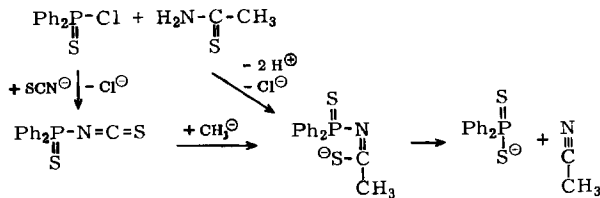
Es scheint zunächst, daß die Zersetzung (7) auch als Reaktionsfolge (8),(4),(6) gedeutet werden könnte. Da sie jedoch auch im Vakuum abläuft, ist diese Möglich-

keit auszuschließen. Es muß sich um einen unmittelbaren Zerfall des Thioureidothiophosphinat-Ions handeln:

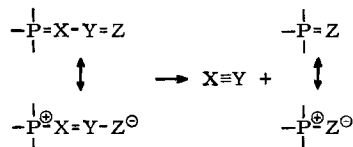


Der gleiche Reaktionstyp dürfte auch für unseren Mißerfolg, das Thioacetamidodiphenylthiophosphinat-Ion $\left[\text{Ph}_2\text{P} \left(\text{S} \right) \text{N} = \text{C} - \text{CH}_3 \right] \text{S}^\ominus$ darzustellen, verantwortlich sein.

Wir hatten versucht, es einmal durch basische Kondensation von Ph_2PSCl mit Thioacetamid, zum anderen durch Addition von Methylithium an das Isothiocyanat $\text{Ph}_2\text{PS}(\text{NCS})$ zu gewinnen. Statt seiner isolierten wir beide Male Diphenyldithiophosphinat $[\text{Ph}_2\text{PS}_2]^-$ als Zerfallsprodukt.



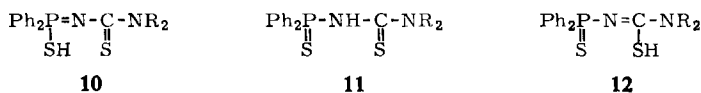
Auf die sich bildenden Cyanid-Derivate bezogen, sind die angeführten Zersetzungen der beiden Thioacylamidothiophosphinate als β -Eliminierungen anzusehen. Zusammen mit dem Diphenylthiophosphinyl-Rest wird im zweiten Fall ein Sulfid-Ion, im ersten dagegen eine Aminogruppe eliminiert. Die Zersetzungen der beiden Anionen sind übrigens spezielle Beispiele eines allgemeinen, von Neutralverbindungen wohlbekannten Reaktionstyps



als dessen geläufigste Vertreter der Zerfall der sogenannten Staudinger-Addukte und der Acylphosphinimine¹³⁾ sowie der Acylphosphinmethylene¹⁴⁾ zu nennen sind.

Methylierung

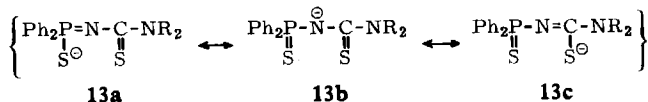
Für eine Thioureido-thiophosphinsäure sind drei tautomere Formen denkbar:



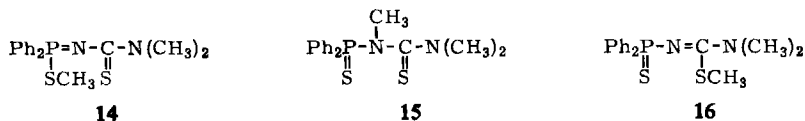
¹³⁾ Zusammenstellung bei *B. W. Fitzsimmons, C. Hewlett und R. A. Shaw, J. chem. Soc. [London] 1965, 4799.*

¹⁴⁾ *S. Tripett und D. M. Walker, J. chem. Soc. [London] 1959, 3874; S. D. T. Gough und S. Tripett, Proc. chem. Soc. [London] 1961, 302; S. D. T. Gough und S. Tripett, J. chem. Soc. [London] 1962, 2333.*

die sie als Phosphazen-, Thioharnstoff- bzw. Isothioharnstoff-Derivat erscheinen lassen, und denen drei Möglichkeiten entsprechen, das zugehörige Anion zu formulieren:



Mit Diazomethan könnte demgemäß eine Methylgruppe an drei Positionen eingeführt werden. Das Verhältnis der entstehenden Methylierungsprodukte sollte einen Rückschluß auf die Ladungsverteilung im Anion erlauben¹⁵⁾:



Bei vollständiger Reaktion von **6** mit Diazomethan in Äther besteht das Produkt aus einem Gemisch von **14** und **16** im Verhältnis von etwa 1 : 3. Beide Verbindungen liefern für die Protonen der eingetretenen Methylgruppe ein Kernresonanzsignal im *S*-Methyl-Bereich im zu fordernden Intensitätsverhältnis zu den anderen Signalen. Dasjenige von **14** ist infolge der Kopplung mit dem nachbarständigen Phosphor zum Dublett aufgespalten ($J = 13$ Hz). Beide Methylester spalten mit Alkali Methylmercaptan ab und belegen damit auch chemisch die Methylierung am Schwefel. Für eine *N*-Methylierung wird wie bei der Diazomethan-Umsetzung der Tetraphenyl-dithio-imidodiphosphinsäure⁴⁾ kein Anzeichen gefunden¹⁶⁾.

Das Ausbleiben der *N*-Methylierung stünde zwar mit einer geringen Beteiligung der Grenzformel **13b** im Einklang, läßt jedoch keinen zwingenden Schluß darauf zu, da auch andere Faktoren die *S*-Methylierung begünstigen können. Die Konkurrenz der beiden Schwefelfunktionen um die Methylierung dagegen sollte im wesentlichen durch ihren Anteil an der Anionenladung bestimmt sein. Aus dem Überwiegen von **16** im Methylierungsprodukt folgt dann, daß ein Thioureido-thiophosphinat-Anion am besten durch die Grenzformel **13c** beschrieben wird.

Infrarotspektren

Die Interpretation der IR-Spektren der dargestellten Thioureido-thiophosphinsäuren **4–6** sollte zu entscheiden erlauben, in welcher tautomeren Form sie vorliegen. Vor allem sollte der Vergleich von **6** mit seinen Methylderivaten **14** und **16**, in denen jeweils eine der möglichen Formen fixiert ist, dabei aufschlußreich sein.

Aus den Spektren wurden die Absorptionen der Diphenylphosphor- und Methylamino-Gruppierungen ausgesondert, sowie bis auf die kürzestwellige auch die des Thioharnstoffgerüsts, die wegen der auftretenden Kopplungseffekte wenig aufschlußreich sind¹⁷⁾. Die verbleibenden, für die Diskussion bedeutsamen Banden, sind in der Tabelle zusammengestellt.

¹⁵⁾ F. Arndt, B. Eistert, R. Gompper und W. Walter, Chem. Ber. **94**, 2125 (1961).

¹⁶⁾ Im Gegensatz dazu werden Thiophosphorylamid-Anionen am Stickstoff alkyliert. B. Miller und T. P. O'Leary jr., J. org. Chemistry **27**, 3382 (1962).

¹⁷⁾ C. N. R. Rao, Chemical Application of Infrared Spectroscopy, Academic Press, New York 1965.

Charakteristische IR-Banden (cm^{-1}) der Thioureido-thiophosphorsäuren und einiger ihrer Derivate

	$\text{Ph}_2\text{PS}-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}_2$ (4)	$\text{Ph}_2\text{PS}-\text{NH}-\text{CS}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (6)	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{SCH}_3)-\text{N}-\text{CS}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (14)	$\text{Ph}_2\text{PS}-\text{N}=\text{C}(\text{SCH}_3)-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (16)	$\text{K}[\text{Ph}_2\text{PS}-\text{N}=\text{CS}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$
ν_{NH}	3370 s 3280 m 3070 st 2910 s	3270 st 3220 st 2770 s	3205 s 2800 s		
$\nu_{\text{CN}}^{\text{a}}$	1621 st	1531 st	1529 st	1504 st	1585 st 1558 sst 1495 br
$\nu_{\text{PN}}^{\text{a,b}}$	836 m 817 m	873 st 844 s	877 m 839 st	1328 sst 1300 st 895 st	866 st 856 s 880 st 856 s
ν_{PS}	719 st	718 st	715 m		710 Sch 706 st 648 st
	635 st	b)	655 st 644 Sch		644 st

a) Im Bereich um $850/\text{cm}$ treten allerdings auch Banden des Thioamidsystems auf¹⁷⁾.

b) Nicht vermessen.

Außer den lagekonstanten νCH der Phenylgruppen bei 3050/cm und der Methylgruppen bei 2950/cm finden sich im kurzwelligen Bereich bis 2500/cm nur Banden, die NH-Schwingungen zuzuordnen sind. Ein Teil gehört den endständigen Aminogruppen an, zwei jedoch zweifelsfrei der zentralen Imidgruppe der Thioureido-thiophosphinsäuren in der tautomeren Form **11**. Sie wurden noch tiefer, bei 2970 und 2650/cm liegend auch schon bei der Tetraphenyl-dithio-imidodiphosphinsäure gefunden⁴⁾.

Ebenfalls im Einklang mit dem Tautomeren **11** steht das Auftreten von Banden in den für Phosphinsulfide (und auch Thiophosphinsäure-amide¹⁸⁾) charakteristischen Bereichen^{19,20)} um 720 und 640/cm bei **4**, **5** und **6**. Sie fehlen erwartungsgemäß bei **14**.

6 gleicht in seinem Spektrum keinem seiner *S*-Methylderivate. Beide Derivate lassen eine Verstärkung einer vom Stickstoff ausgehenden Bindung im Vergleich zu **6** erkennen. Das Spektrum von **14** ist gekennzeichnet durch $\nu\text{P}=\text{N}$ bei 1300 und 1328/cm, das von **16** durch die Bande bei 1585/cm und die besonders starke bei 1558/cm. Diese sind gegenüber den entsprechenden von **6** und **14** deutlich erhöht. Sie erreichen die obere Bereichsgrenze der sogenannten Thioamid I-Bande bei 1570/cm und kommen bereits in die Nähe des Bereichs der $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung. Mit der Kennzeichnung als „ νCN “ soll angedeutet werden, daß in dieser Bande die CN-Schwingung noch ihren deutlichsten Ausdruck finden dürfte. Der auffallend hohe Wert für **4** kommt sicherlich durch Beteiligung der NH_2 -Deformation zustande.

Insgesamt sprechen die IR-Spektren deutlich für das Vorliegen der Thioureido-thiophosphinsäuren in der Thioharnstoff-Form **11**. Dieses Ergebnis wird durch die ³¹P-Resonanzspektren bestätigt²¹⁾. Auch dem ähnlich aufgebauten Diäthyl-thio-benzamidophosphat ist auf Grund des IR-Spektrums die NH-Form zugeschrieben worden²²⁾.

Beschreibung der Versuche

IR-Spektren in Nujol- und Hostafon-Suspensionen wurden mit einem Perkin-Elmer 21 Spektrophotometer aufgenommen, ¹H-NMR-Spektren mit einem Varian A 60 bei 60 MHz. Verschiebungen gegenüber TMS zu niedrigeren Feldstärken sind negativ angegeben.

Schmelzpunkte wurden im offenen Röhrchen bestimmt und sind nicht korrigiert. Die verwendeten Lösungsmittel waren mit Molekularsieb 4 Å getrocknet.

Diphenylthiophosphinyl-isothiocyanat, Ph₂PS(NCS): Die Lösungen äquimolarer Mengen *NH₄SCN* und *Ph₂PSCl* in Acetonitril, nämlich von 30.8 g in 500 ccm bzw. 104 g in 200 ccm wurden langsam vereinigt. Nach 1 Stde. wurde das quantitativ ausgefallene *NH₄Cl* (21.5 g) abgesaugt und das Produkt nach Abziehen des Lösungsmittels destilliert. Bei 176–178°/

¹⁸⁾ H. H. Sisler und N. L. Smith, J. org. Chemistry **26**, 611 (1961).

¹⁹⁾ R. A. Chittenden und L. C. Thomas, Spectrochim. Acta [London] **20**, 1679 (1964).

²⁰⁾ Für die Verbindungsreihe *X₃PS* (*X* = Ph, *N*(*CH*₃)₂) werden die Bereiche 711–722/cm und 564–641/cm gefunden; Diplomarb. H. Brecht, Univ. München 1966.

²¹⁾ Vgl. die folgende Mitteil.

²²⁾ V. A. Shokol, G. I. Derkach und A. A. Kisilenko, J. Gen. Chem. USSR **33**, 2592 (1963) (Original: J. allg. Chem. (russ.) **33**, 2660 (1963)).

0.01 Torr gingen 102 g (90 %) $Ph_2PS(NCS)$ als blaßgelbes Öl über, das zu Nadeln kristallisierte. Aus Pentan derbe Kristalle vom Schmp. 48°.

IR: Isothiocyanatbande 1980/cm sst.

$C_{13}H_{10}NPS_2$ (275.3) Ber. C 56.71 H 3.66 N 5.09 Gef. C 56.79 H 4.00 N 5.13

Der Destillationsrückstand bestand aus $(Ph_2PS)_2O$.

Thioureido-diphenylthiophosphinsäure (4) und ihr Ammoniumsalz (7): Beim Einleiten eines kräftigen NH_3 -Stromes in eine äther. Lösung von 1.45 g $Ph_2PS(NCS)$ fielen farblose Kristalle aus. Das abgesaugte Rohprodukt verlor beim Stehenlassen langsam Ammoniak. Nach 2 Stdn. i. Vak. bei Raumtemp. zeigte es keinen erkennbaren NH_3 -Druck mehr und lieferte ein um einige Banden ärmeres IR-Spektrum. Aus CH_2Cl_2 /Äther 1.45 g (94 %) **4** vom Schmp. 143.5 bis 144°.

$C_{13}H_{13}N_2PS_2$ (292.4) Ber. C 53.41 H 4.48 N 9.58 Gef. C 53.60 H 4.66 N 9.45

4 nimmt wieder NH_3 auf, doch zeigen die IR-Spektren der Produkte neben den Banden des entstandenen Ammoniumsalzes **7** stets auch mehr oder weniger stark die des unveränderten **4**.

[3-Methyl-thioureido]-diphenylthiophosphinsäure (5) und ihr Methylammoniumsalz (8): Aus 12.40 g $Ph_2PS(NCS)$ in 75 ccm Äther entstanden durch Einleiten von *Methylamin* 12.15 g **5** als farbloser, kristalliner Niederschlag (88 %). Aus CH_2Cl_2 farblose Blättchen vom Schmp. 126—127°, wenig löslich in Methanol und Wasser, gut in verdünnten Laugen. Die wäbr. Lösung zeigt pH 6.

$C_{14}H_{15}N_2PS_2$ (320.4) Ber. C 54.88 H 4.94 N 9.14 Gef. C 55.65 H 4.95 N 8.79

Eine Lösung von $Ph_2PS(NCS)$ in CH_2Cl_2 wurde mit *Methylamin* gesättigt. Äther fälltte daraus *Methylammonium-[3-methyl-thioureido]-diphenylthiophosphinat (8)* als farblosen kristallinen Niederschlag. **8** riecht stark nach *Methylamin*, löst sich in Wasser und Methanol. Die wäbr. Lösung zeigt pH 8. Langsam an der Luft, in 2 Stdn. i. Vak. geht es in **5** über.

Dimethylammonium-[3.3-dimethyl-thioureido]-diphenylthiophosphinat (9): Beim Einleiten von *Dimethylamin* in eine äther. Lösung von 14.0 g $Ph_2PS(NCS)$ fielen farblose Kristalle vom Schmp. 119—121° aus, die keine Amin-Tension aufwiesen und bei längerem Lagern an der Luft unverändert blieben. Sie sind in CH_2Cl_2 , Methanol und Wasser löslich. Die wäbr. Lösung weist pH 8 auf.

NMR (verd. Natronlauge): Ein Phenyl- und je ein Methylprotonensignal der Dimethylaminogruppe und des freien Dimethylamins im Verhältnis 10.0 : 6.0 : 5.7.

$C_2H_8N]C_{15}H_{16}N_2PS_2$ (365.5) Ber. C 55.86 H 6.62 N 11.50 Gef. C 55.91 H 6.58 N 11.42

Beim Ansäuern einer wäbr. alkalischen Lösung von **9** mit 2n *HCl* schied sich ein Öl ab, das mit CH_2Cl_2 extrahiert wurde. Die nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibenden Kristalle wurden IR-spektroskopisch als $Ph_2PS(NCS)$ identifiziert.

[3.3-Dimethyl-thioureido]-diphenylthiophosphinsäure (6)

a) Aus **9** durch 7stdg. Evakuieren auf 0.01 Torr bei 40°. Aus CH_2Cl_2 /Äther farblose Blättchen vom Schmp. 95.5—96°.

NMR (CH_2Cl_2): —8.07 bis —7.26 ppm (C_6H_5), —3.40 ($N-CH_3$), relat. Intensitäten 10.0 : 5.8.

$C_{15}H_{17}N_2PS_2$ (320.4) Ber. C 56.23 H 5.35 N 9.14 Gef. C 55.65 H 5.50 N 8.85

b) 88 mg (0.32 mMol) $Ph_2PS(NCS)$ und 117 mg (0.32 mMol) **9** wurden zusammen in 20 ccm CH_2Cl_2 gelöst. Nach kurzem Rühren und Abziehen des Lösungsmittels verblieb **6** als farblose, kristalline Substanz.

Kalium-[3.3-dimethyl-thioureido]-diphenylthiophosphinat

a) 33.8 g **9** wurden in 30 ccm 20-proz. methanol. *Kalilauge* eingetragen. Nach 1stdg. Rühren wurde die als Bodenkörper vorliegende Hauptmenge des Salzes abgesaugt. Die Mutterlauge lieferte nach Einengen weitere Fraktionen (Ausb. 31.7 g, 88%). Es ist gut löslich in Wasser, wenig in Methylenchlorid; in Methanol löst es sich mäßig und kristallisiert daraus mit einem Mol Solvens. Schmp. 197–198°.

KC₁₅H₁₆N₂PS₂ · CH₃OH (390.6) Ber. C 49.21 H 5.16 N 7.17 Gef. C 49.36 H 5.21 N 7.29

NMR (Wasser): –8.06 bis –6.74 ppm (C₆H₅), –3.07 (N-CH₃), –3.17 (O-CH₃), relat. Intensitäten 10.0 : 5.6 : 3.1.

b) 3.0 g **6** wurden in 100 ccm 1.5-proz. methanol. *Kalilauge* gelöst. Das beim Eindunsten in farblosen Quadern abgeschiedene Kaliumsalz ist nach Misch-Schmp. (197–198°) und IR-Spektrum mit dem nach a) gewonnenen identisch.

Thermische Zersetzung der Ammonium-thioureido-thiophosphinate

a) Etwa 100 mg **9** wurden 1 Stde. i. Wasserstrahlvak. auf 80–100° erwärmt. Es resultierte ein Gemisch eines farblosen Öls und farbloser Kristalle. Die beiden Substanzen wurden durch Abpressen getrennt und durch Vergleich ihrer IR-Spektren mit denen authent. Proben als *Diphenylthiophosphinsäure-dimethylamid*, Ph₂PSN(CH₃)₂²³ (Schmp. und Misch-Schmp. 88–90°) bzw. *Dimethylammoniumrhodanid* identifiziert. (CH₃)₂NH₂SCN wurde zum Vergleich durch Einleiten von Dimethylamin in eine Lösung von NH₄SCN in Acetonitril und Fällen mit Äther hergestellt.

b) Etwa 100 mg **8** wurden 2¹/₂ Stdn. im zugeschmolzenen Röhrchen auf 100° erwärmt. Es bildete sich eine Schmelze, die beim Abkühlen erstarrte und mit Äther extrahiert wurde. Der verbleibende Rückstand erwies sich als CH₃NH₃SCN. Sein IR-Spektrum stimmte überein mit einer aus NH₄SCN und Methylamin hergestellten Probe. Die Ätherlösung lieferte farblose Kristalle von *Diphenylthiophosphinsäure-methylamid*, Ph₂PSNHCH₃, identifiziert ebenfalls durch IR-Vergleich und Misch-Schmp. (128–131°) mit einer aus Ph₂PSCl und Methylamin dargestellten Probe (Schmp. 129–132°).

C₁₃H₁₄NPS (247.3) Ber. C 63.14 H 5.71 N 5.66 Gef. C 63.60 H 5.64 N 5.49

c) Etwa 100 mg eines Gemisches von **4** und **7** waren nach 6stdg. Erwärmen im zugeschmolzenen Röhrchen unverändert; im IR-Spektrum konnten keine Anzeichen für die Bildung von Ph₂PSNH₂²³ und NH₄SCN gefunden werden.

Methylierung der [3.3-Dimethyl-thioureido]-diphenylthiophosphinsäure (6) mit Diazomethan

4.0 g (12.5 mMol) **6** wurden in 50 ccm Äther suspendiert und bei 0° unter Rühren tropfenweise mit 25 ccm einer 1 m äther. *Diazomethan*-Lösung versetzt. Die Reaktion verlief unter langsamer Stickstoffentwicklung. Der verbleibende Bodenkörper wurde nach einer Stde. abgesaugt (1. Fraktion: 1.6 g). Aus der Mutterlauge kristallisierte eine 2. Fraktion (0.8 g) und nach starkem Einengen eine 3. Fraktion (1.4 g). Die beiden ersten Fraktionen wurden getrennt aus Methylenchlorid/Äther umkristallisiert und durch Protonenresonanz als Methyl derivative **16** und **14** der Isothioharnstoff- bzw. der Phosphazenenform von **6** identifiziert.

²³) I. N. Zhmurova, I. Yn. Voitsekhovskaya und A. V. Kirsanov, J. Gen. Chem. USSR **29**, 2052 (1959) (Original: J. allg. Chem. (russ.) **29**, 2083 (1959)).

1. Fraktion: [*S*-Methyl-isothioureido]-diphenylthiophosphinsäure (**16**), farblose Kristalle vom Schmp. 119–120°.

$C_{16}H_{19}N_2PS_2$ (334.5) Ber. C 57.45 H 5.73 N 8.38 Gef. C 57.27 H 5.68 N 8.04

NMR (CH_2Cl_2): –8.18 bis –7.18 (C_6H_5), –3.11 (*N*-CH₃), –2.18 (*S*-CH₃), relat. Intensitäten 10.0 : 6.2 : 3.3.

2. Fraktion: *N*-Dimethylthiocarbamoyl-diphenylthiophosphinsäure-methylester-imid (**14**), farblose Quader vom Schmp. 150–151°.

$C_{16}H_{19}N_2PS_2$ (334.5) Ber. C 57.45 H 5.73 N 8.38 Gef. C 57.41 H 5.85 N 8.58

NMR (CH_2Cl_2): –8.20 bis –7.35 ppm (C_6H_5), –3.35 (*N*-CH₃), –2.09 d (*S*-Methyl) (J_{PH} 13 Hz), relat. Intensitäten 10.0 : 6.1 : 3.3.

3. Fraktion: Gemisch aus **16** und **14**. Die quantitative Auswertung der IR-Spektren lieferte für ihr Mengenverhältnis den Wert 6.0. Die Gesamtausbeute betrug 3.8 g (91%), bestehend aus 2.8 g **16** (74%) und 1.0 g **14** (26%).

Beim Erwärmen in methanolischer Kalilauge spalten **14** und **16** Methylmercaptan ab.

[155/67]