

Alfred Schmidpeter und Helmut Groeger

Über Phosphazene, XI¹⁾

Tetraphenyl-thio-imidodiphosphinsäure-Derivate aus der Oxydation der Tetraphenyl-dithio-imidodiphosphinsäure

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 8. Juni 1967)

Ohne daß das Phosphazengerüst angegriffen wird, lassen sich die Schwefelfunktionen der Tetraphenyl-dithio-imidodiphosphinsäure (1) aboxydieren. Durch selektive Oxydation werden die Tetraphenyl-thio-imidodiphosphinsäure (2), ihr Chlorid (8), Amid (19) und *O*-Methylester (9) zugänglich. 9 lagert sich in einer Pistschimuka-analogen Reaktion in das *S*-Methylderivat um. Mit Hilfe der ³¹P-NMR-Spektren können die für 2 und 19 zutreffenden Tautomeren festgelegt werden. — Aus der Diskussion der chemischen Verschiebungen der ³¹P-Signale geht eine Verknüpfung der beiden endständigen Funktionen mit dem zentralen Phosphazenen-System im Sinne einer Übertragbarkeit von π -Bindungseffekten hervor.

Das P—N—P-Gerüst der Tetraphenyl-imidodiphosphinsäuren ist selbst gegen den Angriff von Säuren außerordentlich widerstandsfähig. Ausgehend von der Dithio-säure (1)²⁾ gelingt es daher leicht, unter Erhaltung des Gerüsts die Schwefelatome oxydativ und solvolytisch durch andere Funktionen zu ersetzen. Bei selektivem Ersatz eines Schwefels werden Derivate der noch nicht beschriebenen Tetraphenyl-monothio-imidodiphosphinsäure (2) erhalten. Als unsymmetrisch belastete Phosphazenen-systeme waren diese für uns vor allem auch für Untersuchungen über die P—N-Bindung von Interesse³⁾.



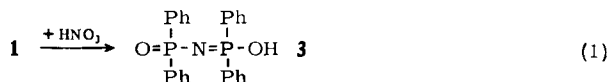
Die in der Monothio-imidodiphosphinsäure selbst vorliegende Verknüpfung einer Phosphinoxid- und Phosphinsulfid-Funktion erlaubt außerdem einen Vergleich der beiden an Hand intramolekularer Konkurrenz.

¹⁾ X. Mitteil.: A. Schmidpeter und J. Ebeling, *Angew. Chem.* **79**, 534 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 565 (1967).

²⁾ A. Schmidpeter und H. Groeger, *Z. anorg. allg. Chem.* **345**, 106 (1966).

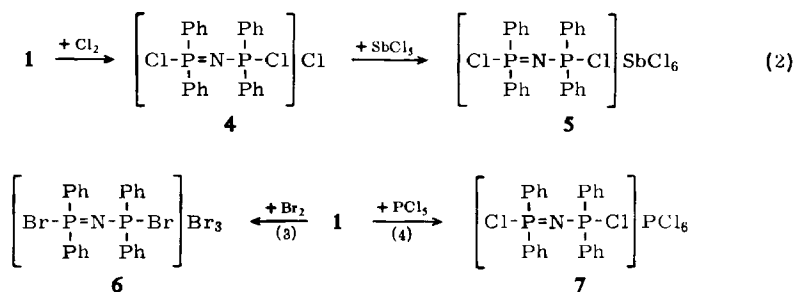
³⁾ A. Schmidpeter, H. Brecht und H. Groeger, *Chem. Ber.* **100**, 3063 (1967).

Heiße konzentrierte Salpetersäure oxydiert **1** glatt zur Tetraphenyl-imidodiphosphinsäure (**3**)⁴⁾, die beim Verdünnen der Reaktionslösung auskristallisiert. Da sich die unmittelbare Oxydation schlecht selektiv gestalten läßt, wurde zur Darstellung von **2** der Umweg über die Halogenierung beschritten.

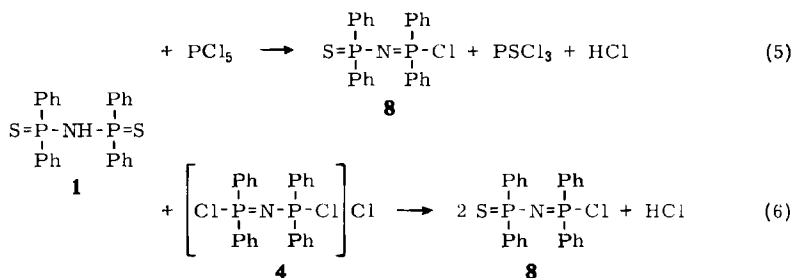


Halogenierung der Tetraphenyl-dithio-imidodiphosphinsäure

Bei der Einwirkung von überschüssigem Cl_2 und Br_2 auf **1** entsteht Tetraphenyl-imidodiphosphinsäure-trichlorid (**4**)⁴⁾ bzw. in orangefarbenen Nadeln kristallisierendes -pentabromid (**6**). Sie sind als Chlorid bzw. Tribromid von Diphosphornitrid-Kationen aufzufassen. **4** wird dementsprechend von SbCl_5 in das Hexachloroantimonat **5** mit gleicher chemischer Verschiebung des ^{31}P -Signals übergeführt, das weniger hydrolyseempfindlich ist und sich zu seiner Charakterisierung eignet. Das Hexachlorophosphat (**7**) entsteht direkt aus **1** und *überschüssigem* PCl_5 . Die Hydrolyse der Halogenverbindungen liefert in allen Fällen **3**.



Mit der *äquimolaren* Menge PCl_5 reagiert **1** zum Thio-imidodiphosphinsäurechlorid **8** (Gl. 5). Günstiger stellt man **8** aus gleichen molaren Mengen von **1** und **4** dar, wobei es ohne abzutrennende weitere Reaktionsprodukte anfällt (Gl. 6). Dabei ist bemerkenswert, daß sich auf dem Wege dieser Komproportionierung eine Chlorfunktion in **4** definiert und auch schon unter milden Bedingungen durch Schwefel ersetzen läßt, während H_2S auf **4** erst bei Temperaturen über 150° einwirkt⁴⁾.

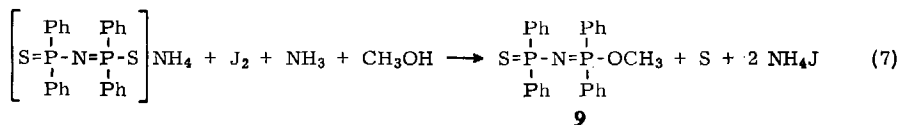


⁴⁾ E. Fluck und F. L. Goldmann, Chem. Ber. 96, 3091 (1963).

Nach dem ersten Verfahren erhält man kein reines **8**, jedoch wird seine Identität durch Hydrolyse, Alkoholyse und Ammonolyse belegt. Im IR-Spektrum (Tabelle 1) wird **8** durch die Absorptionen der Phosphazen-Gruppierung bei 1279, 1233/cm und der Phosphinsulfid-Gruppierung bei 711/cm charakterisiert, im ^{31}P -NMR-Spektrum durch zwei intensitätsgleiche Signale.

Im Gegensatz zu Chlor und Brom wirkt das schwächer oxydierende Jod im allgemeinen nicht substituierend auf phosphorgebundenen Schwefel ein. Mit Phosphinsulfiden bildet es Addukte⁵⁾, mit Thiophosphinsäuren reagiert es ebenso wie mit Thiophosphaten⁶⁾ unter Disulfidverknüpfung⁷⁾. Mit **1** setzt sich überschüssiges Jod zu einer braunen, nicht kristallisierbaren Festschubstanz um. Sie ist chromatographisch einheitlich und enthält den Analysenwerten zufolge 3 Atome Jod auf 2 Molekulareinheiten **1**. Ihr ^{31}P -NMR-Spektrum weist zwei intensitätsgleiche Signale auf, ihr IR-Spektrum Absorptionen im Phosphazen- (1275/cm br), Phosphazan- (910/cm br) und Phosphinsulfid-Bereich (720/cm). Es könnte sich danach um das Hydrotrijodid eines durch Oxydation entstandenen Disulfids handeln. Andererseits spricht die gute Löslichkeit der Substanz in Äther und die Tatsache, daß sie in Gegenwart von nicht umgesetztem **1** isoliert wird, eher für ein Addukt.

Eine weiterführende Reaktion war bei der Mitwirkung einer Base zu erwarten bzw. wenn **1** von vornherein als Anion eingesetzt wird. Ammonium-tetraphenyl-dithio-imidodiphosphinat reduziert in siedendem Methanol ein halbes Mol J_2 . Die zweite Hälfte wird erst bei Zugabe von NH_3 verbraucht. Das in 90proz. Ausbeute auskristallisierende Produkt erweist sich als *O*-Methyl-tetraphenyl-thio-imidodiphosphinat (**9**). Die erste Stufe der Gesamtreaktion (7) könnte in der Disulfidbildung bestehen.



Die Identität von **9** wird kernresonanzspektroskopisch durch ein Dublett der OCH_3 -Protonen und zwei intensitätsgleiche Phosphorsignale, IR-spektroskopisch durch $\nu_{\text{as}}\text{P}_2\text{N}$ bei 1295, 1264, νOCH_3 bei 1033, 1027 und νPS bei 714/cm belegt.

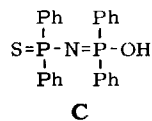
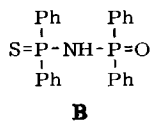
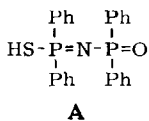
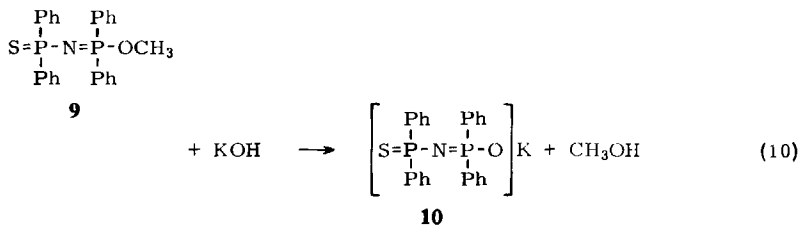
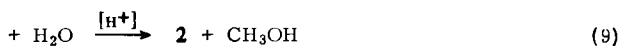
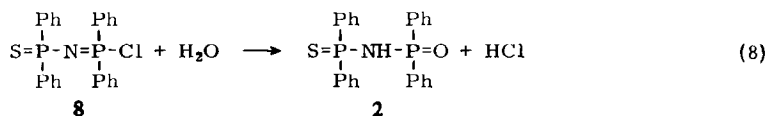
Tetraphenyl-thio-imidodiphosphinsäure

Aus ihren durch Halogenierung von **1** zugänglichen Derivaten **8** und **9** erhält man die Tetraphenyl-monothio-imidodiphosphinsäure (**2**) selbst durch Hydrolyse (**8**) bzw. (**9**). Umsetzung (**9**) wird durch Säure katalysiert, läßt sich aber auch alkalisch durchführen und liefert so nach (**10**) direkt das Kaliumsalz **10**.

⁵⁾ R. A. Zingaro und E. A. Meyers, Inorg. Chem. **1**, 771 (1962).

⁶⁾ O. Voss, Acta chem. scand. **1**, 8 (1947); E. Thilo und E. Schöne, Z. anorg. allg. Chem. **259**, 225 (1949).

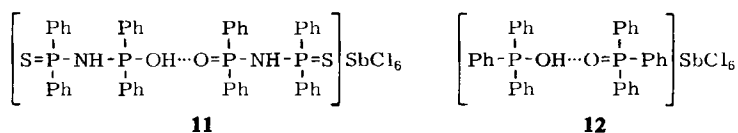
⁷⁾ L. Malatesta und R. Pizzotti, Gazz. chim. ital. **46**, 173 (1946).



Für **2** sind drei tautomere Formen denkbar (A–C). Das Auftreten von Banden bei 2695/cm (νNH) und 950–937/cm ($\nu_{\text{as}}\text{P}_2\text{NH}$) sowie das Fehlen einer starken Bande im Bereich der Phosphazene-Schwingung um 1250/cm (Tab. 1) belegen wie für **1** die NH-Form **B**. Dort findet man νNH bei 2650/cm und $\nu_{\text{as}}\text{P}_2\text{NH}$ bei 938–922/cm². Hinzu tritt eine νPO -Bande bei 1202/cm, die gegenüber der des Ph_3PO (1192/cm) nur wenig kurzweilig verschoben ist.

Mit KOH bildet **2** (das in Methylenechlorid lösliche!) **10**, mit NH_3 das Ammoniumsalz. Die charakteristischen Banden des Kalium-tetraphenyl-dithioimidodiphosphinats²⁾ $\nu_{\text{as}}\text{P}_2\text{N}$ 1199/cm und $\nu\text{PS(C)}$ 598, 576/cm finden sich im Spektrum von **10** bei 1194 und 595, 581/cm wieder.

Wenn auch **2** wie **1** in der NH-Form vorliegt, so ist doch mit dem Sauerstoff eine weitere protonierbare Funktion eingeführt worden, so daß sich **10** im Gegensatz zu **1** zu einem Acidiumsalz protonieren läßt. Mit HSbCl_6 bildet es eine wohldefinierte 2:1-Verbindung **11**, in deren IR-Spektrum eine durch Wasserstoffbrücken hervorgerufene, sehr breite Absorption bei 830/cm dominiert. Eine gleiche Bande (bei etwa 880/cm) tritt in der Hexachlorantimonsäure-Verbindung des Triphenylphosphin-oxids (**12**)⁸⁾ auf, der **11** somit in Zusammensetzung und Struktur ganz entspricht.



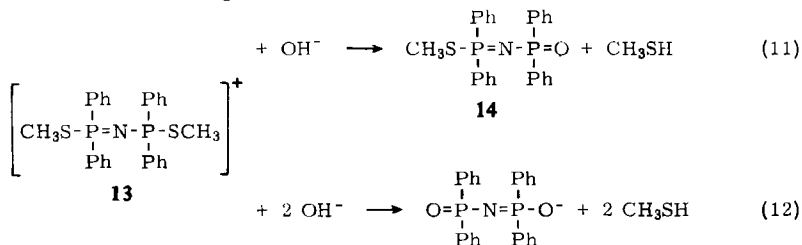
Oxydationsmittel wie HNO_3 führen **2** selbstverständlich ebenso wie **1** in **3** über.

⁸⁾ A. Schmidpeter und B. Wolf, unveröffentl.; Zulassungsarb. B. Wolf, Univ. München 1965.

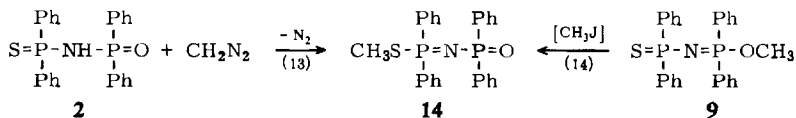
Methylderivate der Tetraphenyl-thio-imidodiphosphinsäure

Den drei tautomeren Formen A—C von **2** entsprechen drei mögliche Methylderivate. Der *O*-Methylester **9** entsteht, wie erwähnt, bei der oxydativen Methanolyse von **1**, außerdem auch bei der Methanolyse von **8**.

Da sich Alkylthio-phosphonium-Salze mit Basen allgemein leicht zum Phosphinoxid hydrolysieren lassen⁹⁾, durfte man erwarten, das *S*-Methyl-thio-imidodiphosphinat **14** aus dem Bis-methylthio-diphosphornitrid-Kation **13**²⁾ nach (11) zu erhalten. Überraschenderweise verliert **13** dabei jedoch beide Schwefelfunktionen, und es entsteht das Imidodiphosphinat²⁾ (12)²⁾.



14 erhält man dagegen durch Umsetzung von **2** mit Diazomethan (13). Die Methylierung erfolgt ausschließlich am Schwefel. **14** ist auch das thermodynamisch stabilste Methylderivat. In Gegenwart einer katalytischen Menge Methyljodid lagert sich **9** quantitativ in **14** um (14).



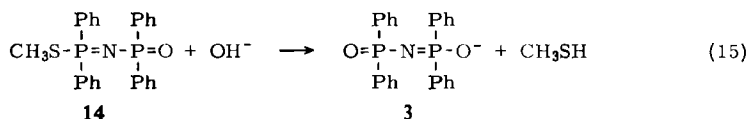
Die Umlagerung (14) erinnert an die Überführung eines Thionophosphats in ein Thiolphosphat, die als Pistschimuka-Reaktion bekannt ist¹⁰⁾. (14) ist davon nur insofern verschieden, als hier ein „phosphazenologes“ System vorliegt und die konkurrierenden Funktionen an verschiedenen Phosphoratomen stehen.

Der Phosphinoxid-Natur von **14** entsprechend, neigt es, wie Phosphinoxide allgemein, zur Hydratbildung und kristallisiert mit einem halben Mol Wasser. **14** unterliegt schon bei Raumtemperatur, besonders rasch aber beim Erwärmen mit Alkali, der Hydrolyse (15), liefert dabei aber nicht wie **9** die Monothio-imidodiphosphinsäure **2**, sondern unter Mercaptan-Entwicklung die Imidodiphosphinsäure **3**. Die Hydrolyselabilität von **14** erklärt auch, daß es durch die Umsetzung (11) nicht darstellbar ist.

Die leichte Hydrolysierbarkeit von **14** steht im Gegensatz zur Hydrolysebeständigkeit des Methyl-dithio-imidodiphosphinats **15**²⁾. Das die Methylmercapto-Gruppe tragende Phosphoratom ist in **14** deutlich leichter nucleophil angreifbar, offenbar infolge der im Sinne der Grenzformel **14a** gesteigerten Polarisierbarkeit des Phos-

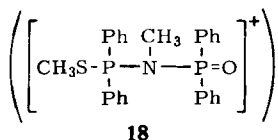
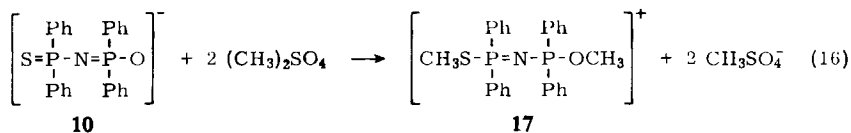
⁹⁾ A. Schmidpeter, B. Wolf und K. Düll, *Angew. Chem.* **77**, 737 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 712 (1965).

¹⁰⁾ G. Hilgetag und H. Teichmann, *Angew. Chem.* **77**, 1001 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 914 (1965).



phazen-Systems. In den spektroskopischen Daten findet die unterschiedliche Reaktivität keine Parallele; $\nu_{\text{as}}\text{P}_2\text{N}$ und $\delta^{31}\text{P}(\text{SCH}_3)$ liegen für **14** (1250/cm, -26.7 ppm) sogar etwas höher als für **15** (1238/cm, -29.2 ppm³).

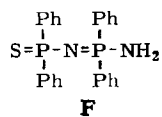
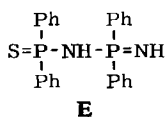
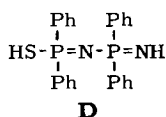
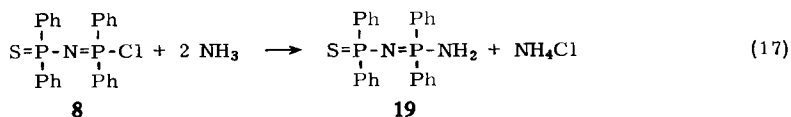
Wie ein Phosphinoxid¹⁰ läßt sich **14** auch alkylieren. Mit kräftigen Methylierungsmitteln entsteht ein Methylthio-methoxy-diphosphornitrid-Kation **17**. Als Hexachloroantimonat erhält man es am einfachsten durch Fällen aus der Reaktionslösung von **10** und Dimethylsulfat (16).



Die Methylierungsreaktion läßt sich an Hand der ¹H-NMR-Spektren des Reaktionsgemisches verfolgen. Sie verläuft völlig eindeutig; die gleichermaßen zu erwartende Methylierung am Phosphazenenstickstoff zu **18** bleibt auch bei langen Reaktionszeiten aus. **17** ist auch als Zwischenstufe bei der Umlagerung (**14**) anzunehmen.

Tetraphenyl-thio-imidodiphosphinsäure-amid

Ebenso wie die aus der Hydrolyse des Chlorids **8** hervorgehende Thio-imidodiphosphinsäure **2** sind auch für das Produkt der Ammonolyse des Chlorids (**17**) drei tautomere Formen (**D**–**F**) denkbar.



Tab. 1. IR-Spektren^{a)} der Tetraphenylthio-imidodiphosphinsäure (2) und einiger ihrer Derivate (in cm⁻¹)

	2	10	9	17	19	20	8	5
νOH								
νNH_2								
$\nu\text{NH}^{\text{b)}}$								
δOH_2	2695 s							
δNH_2								
$\nu_{\text{as}}\text{P}_2\text{N}$								
		1194 sst	1295 st 1264 sst	1292 st 1259 sst	1533 st 1285 st 1229 sst	3370 s 3160 m 2550 st	1279 st 1233 sst	1289 st ^{c)} 1269 st
νPO	1202 st							
$\nu\text{PC}^{\text{d)}$		1134 sst 1120 st 1107 m 1089 m	1127 st 1116 st	1129 st 1121 m 1112 st	1170 st 1116 st 1101 st	1124 st 1112 m 1109 m	1114 st 1103 st	1115 st
$\nu_{\text{as}}\text{P}_2\text{N}(\text{H})$	950 Sch				934 st			
bzw. $\nu\text{PN}(\text{H}_2)$	937 sst							
νPS	725 sst		714 sst		717 st			
$\nu\text{PS}(\text{C})$		717 sst 595 st 581 st						
SbCl_6				568 m 345 sst				345 sst

a) Die den organischen Substituenten zuzuordnenden Banden sind weggelassen.

b) Die Bande verschiebt sich offenbar in der Reihenfolge zunehmender Acidität $2 < 1$ (2650/cm) < 20 zu niedrigeren Frequenzen.

c) Sowohl was wie auch $\nu\text{P}_2\text{N}$ (807/cm, m) liegen bei Dichlor-tetraphenyl-diphosphorimid-hexachloroantimonat beträchtlich tiefer als beim Hexachlor-diphosphorimid-hexachloroantimonat (1325 und 836/cm¹¹), entsprechend einer Schwächung der Phosphazene-Bindung mit abnehmender Zahl elektronegativer Substituenten am Phosphor.

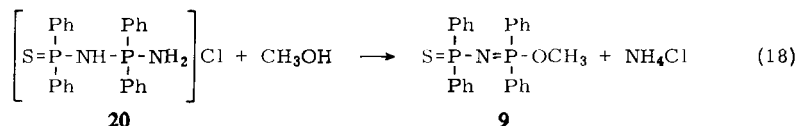
d) Die recht lage- und intensitätskonstante Absorption bei 1100/cm ist kennzeichnend für Verbindungen mit an tetrakoordinierten Phosphor gebundenen Phenylresten. Sie besteht bei den Tetraphenyl-thio-imidodiphosphinsäure-Derivaten aus einer oder zwei Banden. Bei den Tetraphenyl-monothio-imidodiphosphinsäure-Derivaten ist sie zur kurzwelligen Seite hin stärker aufgefächert. Die kurzwelligen Banden sind dabei der sauerstoffverbundenen $\text{Ph}_2\text{P-P}$ -Gruppe zuzuordnen. „ νCP “ liegt für Ph-P-O im allgemeinen um etwa 15/cm höher als für $\text{Ph-P-S}^{\text{12)}$.

11) A. Schmidpeter und K. Düll, Chem. Ber. 100, 1116 (1967).

12) A. Schmidpeter und H. Brecht, unveröffentl.; Diplomarb. H. Brecht, Univ. München 1966.

Im IR-Spektrum der erhaltenen Substanz treten starke Absorptionen im Phosphazenen- (1285, 1229/cm), Phosphazenen- (934/cm) und Phosphinsulfid-Bereich (717/cm) auf (Tab. 1). Sie schließen die Form **D** aus, erlauben aber nicht, eindeutig zwischen **E** und **F** zu entscheiden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum besteht erwartungsgemäß aus zwei Signalen. Sie schließen sich in ihrer Lage nicht der Thio-imidodiphosphinsäure **2**, sondern deren Chlorid **8** und *O*-Methylester **9** an (Tab. 2) und belegen damit das Vorliegen des Amids in der Form **19** (**F**). Insbesondere stimmen die Verschiebungen für den P_S -Phosphor in allen Verbindungen $\text{Ph}_2\text{P}(=\text{S})-\text{N}=\text{P}(\text{Ph}_2)-\text{X}$, nämlich in **8** ($\text{X} = \text{Cl}$, -45.1 ppm), **9** ($\text{X} = \text{OCH}_3$, -41.8 ppm), **15** ($\text{X} = \text{SCH}_3$, -42.4 ppm) und **19** ($\text{X} = \text{NH}_2$, -42.4 ppm) gut überein.

19 stellt ein vielseitiges Ausgangsmaterial für die Synthese weiterer Phosphazene dar. Durch HCl wird es nicht in **8** zurückgespalten, sondern reversibel in ein Hydrochlorid **20** übergeführt. Die Stellung des addierten Protons am Brückenstickstoff wird durch die für P_2NH kennzeichnende tiefe Lage von νNH bei 2550/cm sowie durch die starke negative Verschiebung beider ^{31}P -Signale (Tab. 2) belegt.



In **20** ist die Aminogruppe solvolytisch leicht abspaltbar geworden, mit Methanol entsteht **9** (18).

^{31}P -NMR-Spektren

(Zusammen mit *Heinz Brecht*)

Die ^{31}P -Kernresonanzspektren aller Thio-imidodiphosphinsäure-Derivate (Tab. 2) bestehen aus zwei intensitätsgleichen Signalen. Da sauerstoffverbundener Phosphor (P_O) in sonst vergleichbarer Umgebung durchwegs besser abgeschirmt ist als schwefelverbundener (P_S) und auf Grund der von den Dithio-imidodiphosphinsäure-Derivaten her bekannten Regelmäßigkeit der P_S -Verschiebungen³⁾ ist eine eindeutige Zuordnung leicht möglich. Die Abbild. zeigt, daß der Bereich der P_O -Signale gegen den der P_S -Signale gut abgesetzt ist. Wegen der nicht aufgelösten Aufspaltung durch die Kopplung mit den Protonen der Phenylreste weisen die Signale eine Halbwertsbreite von etwa 75 Hz auf. Die in der Größenordnung von 25 Hz zu erwartende Phosphor-Phosphor-Kopplung kann deshalb nicht beobachtet werden.

Die P_S -Verschiebungen sind in größerem Zusammenhang bereits diskutiert worden³⁾. Das P_O -Signal erreicht seinen höchsten Wert im Anion **10**; ein hoher Abschirmungsbeitrag des Sauerstoffs und des Phosphazenenstickstoffs wirken hier zusammen. Jede Belastung (Protonierung oder Methylierung) des Systems, gleich an welcher Stelle, führt deshalb über eine Verringerung des O- oder N-Beitrags zu einer Verschiebung zu niedrigeren Feldstärken. δP_O verhält sich hier (und in vergleichbaren Fällen¹³⁾) anders als δP_S , das sich bei der *S*-Methylierung (**10** \rightarrow **14** und **9** \rightarrow **17**) erhöht.

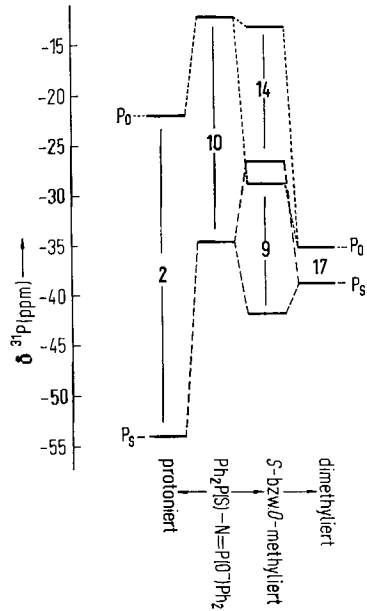
¹³⁾ A. Schmidpeter und H. Brecht, AED-Conf. 66-095-10 (AED-AB-1966-08-8602).

Tab. 2. ^{31}P -Signale der dargestellten Thio-imidodiphosphinsäure-Derivate (in Methylenchlorid)

	δP_S [ppm]	$\delta\text{P}_{\text{O}(\text{N,C})}$ [ppm]
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})-\text{NH}-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ (2)	-54.2	-22.1
$\text{K}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})-\text{N}=\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]^\text{a)}$ (10)	-34.7	-12.4
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})-\text{N}=\text{P}(\text{OCH}_3)\text{Ph}_2$ (9)	-41.8	-28.9
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{SCH}_3)=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ (14)	-26.7	-13.3
$[\text{Ph}_2\text{P}(\text{SCH}_3)=\text{N}-\text{P}(\text{OCH}_3)\text{Ph}_2]\text{SbCl}_6$ (17)	-38.8	-35.3
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})-\text{N}=\text{P}(\text{NH}_2)\text{Ph}_2$ (19)	-42.4	-20.6
$[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})-\text{NH}-\text{P}(\text{NH}_2)\text{Ph}_2]\text{Cl}$ (20)	-55.9	-40.7
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})-\text{N}=\text{P}(\text{Cl})\text{Ph}_2$ (8)	-45.1	-30.2

a) in Methanol/Glykol.

Verschiebungen der ^{31}P -Signale
des Tetraphenyl-thio-imidodiphosphinats
bei der Protonierung und Methylierung



Die Methylierung am Sauerstoff (**10** → **9** und **14** → **17**) bewirkt sogar ein recht erhebliches Absinken von δP_O (um 16.5 bzw. 22.0 ppm). Trotzdem wird offensichtlich auch hier ein Teil des durch die Beanspruchung eines freien Elektronenpaares verminderten Abschirmungsbeitrags des Sauerstoffs durch eine verstärkte Heranziehung des Phosphazenenstickstoffs wettgemacht. Andernfalls wäre mit einer noch stärker negativen Verschiebung zu rechnen, etwa wie man sie bei der Methylierung von Triphenylphosphinoxid beobachtet¹³⁾.

Ph_3PO	-27.0 ppm
$\text{Ph}_3\text{POCH}_3]\text{SbCl}_6$	-65.0 ppm
	38.0 ppm

Unmittelbar wird die durch die *O*-Methylierung verstärkte Konkurrenz von P_O um den Stickstoff am Abschirmungsverlust P_S (7.1 bzw. 12.1 ppm) erkennbar.

Umgekehrt macht sich auch die Methylierung am Schwefel (**10** → **14** und **9** → **17**) in einem Absinken von δP_O (um 0.9 bzw. 6.4 ppm) bemerkbar. In beiden Fällen wird als Folge der Bindung eines freien Elektronenpaares einer endständigen Funktion am einen Phosphor die Abschirmung des anderen Phosphorkerns erniedrigt. Da sich die Umgebung dieses Phosphoratoms dabei sonst nicht ändert, kann der Effekt nur auf eine Schwächung der π -Bindung zum Phosphazenen-Stickstoff zurückgehen. Die Übertragung des π -Bindungseffektes auf das zweite Phosphoratom ist insofern bemerkenswert, als aus UV-spektroskopischen Untersuchungen eine konjugations-unterbrechende Wirkung des tetraedrisch umgebenen Phosphors hervorgeht^{14,15}.

Die unterschiedliche Verschiebungsbeeinflussung bringt es mit sich, daß *beide* Signale des *S*-Methylesters **14** höher liegen als die des *O*-Methylesters **9**. Bemerkenswert ist ferner die Differenz $\delta P_O - \delta P_S$. Mit zunehmender Methylierung der endständigen Funktionen und damit wachsender Beanspruchung des Phosphazenen-Stickstoffs nimmt sie ab (**10**: 22.3 ppm, **9**: 12.9 ppm, **14**: 13.4 ppm, **17**: 3.5 ppm). Am größten ist sie bei der Thio-imidodiphosphinsäure **2** selbst (32.1 ppm), erreicht aber noch nicht den bei den getrennten Gruppierungen beobachteten Wert.

$[(CH_3)_2N]Ph_2PO$	−29.6 ppm
$[(CH_3)_2N]Ph_2PS$	−70.9 ppm
$\delta P_O - \delta P_S$	41.3 ppm

Die Protonierung des Phosphazenen-Stickstoffs (**10** → **2** und **19** → **20**) bringt für alle Signale eine starke Verschiebung zu niedrigerem Feld. Für die NH-Tautomeren (**1**²), **2**, **20**) wird damit δP_S um −55 ppm charakteristisch. Auf die ähnlichen Werte für δP_S der Verbindungen $Ph_2P(=S)-N=P(Ph_2)-X$ ($X = NH_2, OCH_3, SCH_3, Cl$) wurde bereits hingewiesen; das andere Phosphorsignal verschiebt sich in dieser Reihenfolge zu niedrigeren Feldstärken, ebenso wie in der Verbindungsreihe $Ph_2P(=O)-X$ ¹³.

Herrn Prof. Dr. E. Wiberg danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden an Nujol- und Hostaflon-Suspensionen aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind auf TMS bzw. 85proz. Phosphorsäure bezogen zu niedrigeren Feldstärken hin negativ angegeben. Molekulargewichte wurden osmometrisch bestimmt.

Die verwendeten Lösungsmittel waren mit Molekularsieb getrocknet.

Tetraphenyl-imidodiphosphinsäure-trichlorid (**4**): In eine Lösung von 10.0 g *Tetraphenyl-dithio-imidodiphosphinsäure* (**1**)² in 200 ccm Methylenchlorid wurde 5 Min. unter Feuchtigkeitsausschluß Chlor geleitet. Nach Einengen der gelben Lösung schied sich mit Äther ein gelbes Öl ab. Dieses wurde abgetrennt und mit Äther überschichtet. Nach mehrstdg. Stehenlassen erstarrte es zu farblosen Kristallen, deren IR-Spektrum und Misch-Schmp. (243 bis 244°) das Vorliegen von $[N(Ph_2PCl)_2]Cl$ erwiesen (Schmp. einer authent. Probe⁴) 244.5°). Ausb. 7.6 g (70%). ³¹P-NMR (Nitroäthan): −43.6 ppm; Lit.¹⁶): −43.3 ppm.

¹⁴) G. P. Schlemenz, *Tetrahedron Letters* [London] **38**, 2729 (1964).

¹⁵) H. Bock, *Angew. Chem.* **77**, 469 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 457 (1965).

¹⁶) E. Fluck, *Z. Naturforsch.* **20b**, 505 (1966).

Tetraphenyl-imidodiphosphinsäure-pentabromid (6): 843 mg **1** in 20 ccm CH_2Cl_2 wurden mit 0.7 ccm Br_2 versetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und des überschüss. Broms verblieb ein rotes Öl, das nach mehrmaligem Digerieren mit CCl_4 zu orangefarbenen nadeligen Kristallen erstarrte. Ausb. 940 mg (64%).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Br}_5\text{NP}_2$ (784.0) Ber. C 36.77 H 2.57 Br 50.97 N 1.79
Gef. C 37.39 H 2.69 Br 49.60 N 1.89

Die Substanz besitzt schon bei Raumtemp. eine merkliche Bromtension. Die zu niedrigen Br- und zu hohen C,H,N-Werte sind auf Bromverluste beim Trocknen und Einwiegen im N_2 -Strom zurückzuführen.

Umsetzung von Tetraphenyl-dithio-imidodiphosphinsäure (1) mit Jod: 909 mg (2.02 mMol) **1** und 368 mg (1.45 mMol) J_2 wurden in 15 ccm CH_2Cl_2 an einer Al_2O_3 -Säule chromatographiert. Das zunächst farblose Eluat enthielt laut IR-Vergleich und Misch-Schmp. (214°) unumgesetztes **1**. Die anschließend eluierte braune Lösung wurde i. Vak. von CH_2Cl_2 befreit. Es verblieb eine rotbraune, glasige Substanz, die sich in Äther und Benzol löste, aber sich auch daraus nicht kristallin erhalten ließ. Die Analysenwerte entsprechen der Aufnahme von 3 Atomen Jod je 2 Molekülen **1**.

$\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{J}_3\text{N}_2\text{P}_4\text{S}_4$ (1279.8) Ber. C 45.05 H 3.31 N 2.19 Gef. C 45.40 H 3.32 N 2.17

^{31}P -NMR (Äther): -55.2 und -32.1 ppm, intensitätsgleich.

P,P'-Dichlor-tetraphenyl-diphosphornitrid-hexachloroantimonat (5): 2.27 g **4** in 3 ccm Methylenchlorid wurden mit einer Lösung von 1.39 g SbCl_5 in 5 ccm Methylenchlorid versetzt. Nach Einengen und Versetzen mit Äther schied sich ein Öl ab, das nach einiger Zeit kristallisierte. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Äther lieferte farblose, derbe Kristalle vom Schmp. 127–128°. Ausb. 3.00 g (82%).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{NP}_2\text{SbCl}_6$ (789.8) Ber. C 36.50 H 2.55 N 1.81 Gef. C 36.87 H 2.63 N 1.80

^{31}P -NMR (Nitroäthan): -43.5 ppm, übereinstimmend mit **4**.

P,P'-Dichlor-tetraphenyl-diphosphornitrid-hexachlorophosphat (7)

a) Die Lösung von 2.3 g **1** in 8 ccm CH_2Cl_2 wurde mit 5 g PCl_5 versetzt. Unter HCl-Entwicklung und Erwärmen ging ein Teil des PCl_5 in Lösung. Aus dem Filtrat fielen mit CCl_4 farblose, sehr feuchtigkeitsempfindliche Kristalle. Ausb. 2.8 g (79%).

b) 400 mg (1.92 mMol) PCl_5 lösten sich nach längerem Rühren in 3.4 ccm einer 0.56 *m* Lösung von **4** in CH_2Cl_2 . Auf Zusatz von CCl_4 schied sich ein Öl ab, das beim Anreiben kristallisierte. Das Produkt ist mit dem aus a) identisch. Ausb. 535 mg (86%).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{NP}_2\text{Cl}_6$ (699.0) Ber. C 41.24 H 2.88 Cl 40.6 N 2.00
Gef. C 43.70 H 3.17 Cl 40.3 N 2.22

Die zu hoch gefundenen C,H,N-Werte sind auf Hydrolyse während des Einwiegens zurückzuführen.

^{31}P -NMR (Nitroäthan): -43.3 ppm, übereinstimmend mit dem vorstehenden Hexachloroantimonat und **4**.

Tetraphenyl-thio-imidodiphosphinsäure-chlorid (8)

a) 13.7 g **1** wurden in 80 ccm CH_2Cl_2 gelöst und mit 6.35 g PCl_5 (äquimolar) $1/2$ Stde. gekocht. Nach Abziehen der bei Raumtemp. flüchtigen Anteile verblieb ein viskoses, nicht kristallisierendes und nicht destillierbares Produkt, das ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet wurde.

b) 30.2 g **1** und 32.8 g **4** (äquimolar) wurden in 140 ccm Dichloräthan 16 Stdn. auf 120° erhitzt. Unter Chlorwasserstoffentwicklung erhielt man eine klare Lösung. Einengen und

Versetzen mit Petroläther erbrachte farblose, sehr hydrolyseempfindliche Kristalle vom Schmp. 114–116°, löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. Ausb. 56.5 g.

$C_{24}H_{20}ClNP_2S$ (451.9) Ber. C 63.79 H 4.46 N 3.10 Gef. C 63.82 H 4.56 N 3.20

Aus einem anderen, entsprechenden Ansatz wurde ein bei 102–104° schmelzendes Produkt erhalten, das sich zwar chemisch gleich verhält, dessen Zusammensetzung aber mehr einem Hydrochlorid von **8** entspricht.

$C_{24}H_{21}ClNP_2S_2$ (488.4) Ber. C 58.90 H 4.32 Cl 14.52 N 2.86
Gef. C 57.92 H 4.28 Cl 11.52 N 2.68

O-Methyl-tetraphenyl-thio-imidodiphosphinat (9)

a) Eine siedende Lösung von 2.5 g (5.36 mMol) $NH_4[N(Ph_2PS)_2]$ in 80 ccm wasserfreiem *Methanol* wurde tropfenweise mit einer methanol. Lösung von 1.36 g (5.36 mMol) *Jod* versetzt. Nach Zugabe der knapp halben Jodmenge blieb die braune Farbe in der Reaktionslösung erhalten. Nach Einleiten von *Ammoniak* wurde auch das restliche Jod entfärbt. Beim Erkalten schieden sich 2.15 g (90%) farblose, oktaedrische Kristalle vom Schmp. 151–152° ab.

b) Eine Probe von rohem **8** wurde in wenig *Methanol* aufgenommen. Unter Erwärmen trat HCl-Entwicklung ein. Beim Abkühlen schieden sich Kristalle vom Schmp. 149–151° ab, identisch mit den in a) erhaltenen.

c) Aus einer Lösung von **19** in *Methanol* schied sich einige Stdn. nach dem Einleiten von *HCl* **9** in farblosen Kristallen vom Schmp. 150–151° ab.

$C_{25}H_{23}NOP_2S$ (447.5) Ber. C 67.10 H 5.18 N 3.13
Gef. C 66.87 H 5.21 N 3.26 Mol.-Gew. 451 (C_6H_6)

1H -NMR (CH_2Cl_2): m –8.33 bis –7.04 ppm (C_6H_5), d –3.72 ppm ($J = 12.5$ Hz) (OCH_3), Intensitätsverhältnis 20 : 3.

Tetraphenyl-thio-imidodiphosphinsäure (2)

a) Eine Lösung von 7.5 g rohem **8** in CH_2Cl_2 wurde mit *Wasser* geschüttelt, abgetrennt, getrocknet, eingeengt und mit Äther versetzt. **2** schied sich in farblosen Kristallen vom Schmp. 172–174° ab. Ausb. 5.0 g.

b) Die Lösung von 300 mg **9** in 20 ccm *Methanol* wurde mit 20 ccm konz. *Salzsäure* versetzt und das *Methanol* abdestilliert. Es schied sich ein Öl ab, das beim Verreiben mit *Methanol* kristallisierte. IR-Spektrum und Schmp. (172–174°) stimmte mit dem des in a) erhaltenen Produktes überein. Ausb. 220 mg (76%).

$C_{24}H_{21}NOP_2S$ (433.5) Ber. C 66.50 H 4.88 N 3.23
Gef. C 65.85 H 5.09 N 3.24 Mol.-Gew. 458 ($CHCl_3$)

Kalium-tetraphenyl-thio-imidodiphosphinat (10)

a) 2.9 g **2** wurden mit 10 ccm 10proz. *methanol. Kalilauge* aufgeköcht und gingen dabei in Lösung. Nach Einengen fiel **10** aus. Schmp. 295–298° (aus *Methylenchlorid/Pentan*) Ausb. 2.9 g (92%).

b) 650 mg **9** wurden in 2 ccm 30proz. *methanol. Kalilauge* 5 Min. zum Sieden erhitzt. Einengen und Zugabe von *Pentan* lieferte einen Niederschlag, der aus *Acetonitril/Pentan* umkristallisiert wurde. Feine Nadeln vom Schmp. 295–298°. Ausb. 431 mg (61%).

$KC_{24}H_{20}NOP_2S$ (471.5) Ber. C 61.13 H 4.28 N 2.97 Gef. C 59.88 H 4.32 N 3.17

Ammonium-tetraphenyl-thio-imidodiphosphinat (10, NH_4 statt K): In eine Lösung von **2** in CH_2Cl_2 wurde NH_3 eingeleitet. Dabei fiel das *Ammoniumsalz* kristallin aus.

Bis(tetraphenyl-thio-imidodiphosphinsäure)-hydrohexachloroantimonat (11): 0.5 g **2** wurden in 2 ccm CH_2Cl_2 gelöst und mit 1.0 g $HSbCl_6 \cdot 4.5 H_2O$ versetzt. Dabei entstanden zwei

flüssige Phasen. Die abgetrennte und getrocknete Methylenchloridlösung wurde eingedampft und der Rückstand aus Methylenchlorid/Äther umkristallisiert. Schmp. 142–144°.

$C_{48}H_{43}N_2O_2P_4S_2SbCl_6$ (1202.4) Ber. C 47.95 H 3.61 N 2.33 Gef. C 48.24 H 3.81 N 2.52

S-Methyl-tetraphenyl-thio-imidodiphosphinat (14)

a) Eine Suspension von 1.22 g **2** in Äther wurde mit 8 ccm einer 1 m äther. *Diazomethan*-Lösung versetzt. Nach beendeter N_2 -Entwicklung wurde der Bodenkörper abgetrennt und aus Methylenchlorid/Pentan umkristallisiert. Ausb. 1.08 g (86%), Schmp. 111–114°. **14** fällt als Halbhydrat an, νOH bei 3485/cm, δOH_2 bei 1656/cm.

$C_{25}H_{23}OP_2S \cdot 1/2 H_2O$ (456.5) Ber. C 65.78 H 5.30 N 3.07 Gef. C 66.01 H 5.43 N 3.09

1H -NMR: m –8.26 bis –7.00 ppm (C_6H_5), d –2.08 ppm ($J = 13.2$ Hz) (SCH_3), Intensitätsverhältnis 20 : 3.

b) Eine Lösung von 450 mg **9** in 2 ccm CH_2Cl_2 wurde mit 0.01 ccm CH_3J versetzt. Nach 30 Stdn. bei Raumtemp. war das Dublett der OCH_3 -Protonen bei –3.71 ppm ($J = 12.5$ Hz) vollständig verschwunden und ein neues, gleich intensives bei –2.06 ppm ($J = 13.4$ Hz) an seine Stelle getreten.

Hydrolyse von 14: Eine Probe **14** wurde mit 30proz. methanol. *KOH*-Lösung erwärmt. Es entwickelte sich CH_3SH und auf Ansäuern mit 2n *HCl* fiel *Tetraphenyl-imidodiphosphinsäure* (**3**) als farbloses Pulver aus. Schmp. und Misch-Schmp.⁴⁾ 265–266°.

P-Methylthio-P'-methoxy-tetraphenyl-diphosphornitrid-hexachloroantimonat (17-SbCl₆): 350 mg **10** in 0.5 ccm CH_2Cl_2 wurden mit 0.6 ccm $(CH_3)_2SO_4$ versetzt. Dabei ging die Substanz mit geringer Wärmetönung in Lösung. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen KSO_4CH_3 wurde die Reaktionslösung in 1 ccm CH_3OH aufgenommen und mit einer Lösung von 400 mg *HsbCl₆·4.5 H₂O* in 1.5 ccm CH_3OH versetzt, wobei das Salz in farblosen Nadeln ausfiel. Schmp. 176–177° (aus Methylenchlorid/Äther). Ausb. 290 mg.

$C_{26}H_{26}NOP_2S]SbCl_6$ (797.0) Ber. C 39.18 H 3.29 N 1.72 Gef. C 39.47 H 3.40 N 1.85

1H -NMR: m –8.05 bis –7.22 ppm (C_6H_5), d –3.73 ppm ($J = 12.4$ Hz) (OCH_3), d –2.17 ppm ($J = 14.2$ Hz) (SCH_3), Intensitätsverhältnis 20 : 3 : 3.

Tetraphenyl-thio-imidodiphosphinsäure-amid (19): In eine Lösung von 56.5 g **8** in 300 ccm Methylenchlorid wurde 1 Stde. unter Rühren trockenes *Ammoniak* eingeleitet. Ausgefallenes NH_4Cl wurde abgesaugt und die eingeengte Lösung mit Petroläther versetzt. **19** kristallisierte in farblosen Nadeln vom Schmp. 128–129° aus. Ausb. 37.3 g.

$C_{24}H_{22}N_2P_2S$ (432.5) Ber. C 66.65 H 5.13 N 6.48

Gef. C 66.40 H 5.23 N 6.63 Mol.-Gew. 436 (Benzol)

Tetraphenyl-thio-imidodiphosphinsäure-amid-hydrochlorid (20): In eine Lösung von 1.0 g **19** in 10 ccm Benzol wurde 10 Min. *HCl* geleitet. Beim Einengen entstand ein feinkristalliner farbloser Niederschlag. **20** zersetzt sich bei 125°, ohne zu schmelzen. Ausb. 0.84 g (77%).

$C_{24}H_{23}ClN_2P_2S$ (468.9) Ber. C 61.47 H 4.94 N 5.97 Gef. C 60.77 H 4.90 N 6.18

Mehrmaliges Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Petroläther führt zur Rückspaltung in **19**.

[256/67]