

Alfred Schmidpeter und Joachim Ebeling

Über Phosphazene, XIV¹⁾

Methyl-imidodiphosphinsäuren, ihre Trichloride und Diamid-chloride

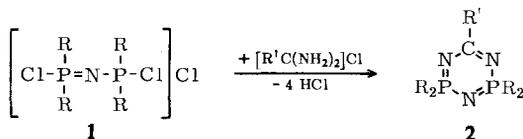
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 8. September 1967)

Alkylsubstituierte und unsymmetrisch substituierte Vertreter der Imidodiphosphinsäuretrichloride (**1**) und -diamid-chloride (**10**) können erhalten werden über die thermische Kondensation von Thiophosphinsäure-amiden **5** oder die basische Kondensation von **5** mit Thiophosphinsäure-bromiden **4** zu Dithio-imidodiphosphinsäuren, Chlorieren zu **1** und Ammonolyse zu **10**.

Imidodiphosphinsäure-Derivate gewinnen in jüngster Zeit zum Aufbau einer Vielfalt cyclischer Phosphazenenverbindungen rasch wachsendes Interesse²⁻⁸⁾. Bislang standen hierfür jedoch nur die am Phosphor phenylsubstituierten Verbindungen zu Gebote. Hier wird nun an zwei Beispielen ein Weg einerseits zu Alkyl-imidodiphosphinsäure-Derivaten und andererseits zu Imidodiphosphinsäure-Derivaten mit verschiedenen substituierten Phosphoratomen aufgezeigt.

Imidodiphosphinsäure-trichloride (**1**) dienen als Ausgangsmaterial für 2.2.4.4-tetraorganylsubstituierte 2.4-Diphospha-*s*-triazine (**2**)⁷⁾.



- 1) XIII. Mittel.: A. Schmidpeter und R. Böhm, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- 2) C. D. Schmulbach und C. Derderian, J. inorg. nuclear Chem. **25**, 1395 (1963); D. L. Herring und C. M. Douglas, Inorg. Chem. **3**, 428 (1964).
- 3) A. Schmidpeter, R. Böhm und H. Groeger, Angew. Chem. **76**, 860 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 704 (1964); H. J. Keller und A. Schmidpeter, Z. Naturforsch. **22b**, 231 (1967).
- 4) F. G. Sherif und C. D. Schmulbach, Inorg. Chem. **5**, 322 (1966).
- 5) K. L. Paciorek und R. H. Kratzer, Inorg. Chem. **5**, 538 (1966).
- 6) A. Schmidpeter und K. Stoll, Angew. Chem. **79**, 242 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 252 (1967).
- 7) A. Schmidpeter und J. Ebeling, Angew. Chem. **79**, 100 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 87 (1967).
- 8) A. Schmidpeter und J. Ebeling, Angew. Chem. **79**, 534 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 565 (1967).

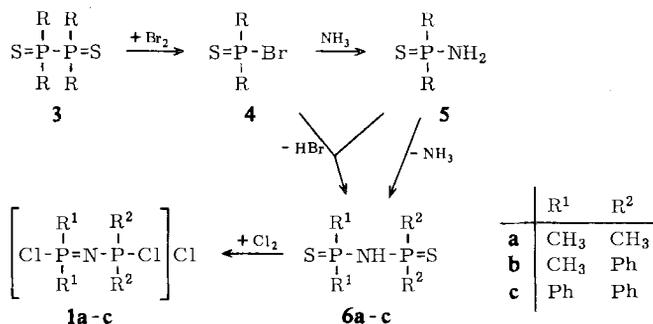
1, R = Ph, entsteht aus Diphenyl-trichlorphosphoran und Ammoniumchlorid⁹⁾. Aus der Umsetzung des Dimethyl-trichlorphosphorans mit Ammoniumchlorid wurden jedoch nur oligomere und polymere Dimethylphosphazene erhalten¹⁰⁾:



Eine andere Darstellungsmöglichkeit für 1, R = Ph, besteht in der Chlorierung der Tetraphenyl-dithio-imidodiphosphinsäure¹¹⁾:



Sie sollte auch auf andere Dithio-imidodiphosphinsäuren übertragbar sein und damit auch 1, R = Alkyl, zugänglich machen. Die hierfür benötigten Tetraalkyl-dithio-imidodiphosphinsäuren sind zwar ebenfalls noch nicht beschrieben, für ihre Gewinnung stehen jedoch als leicht erhältliches Ausgangsmaterial die Tetraalkyl-diphosphindisulfide (3) zur Verfügung. Formal leiten sich die Dithio-imidodiphosphinsäuren aus 3 durch Einschleiben einer NH-Gruppe in die P-P-Bindung her, praktisch ist dieses Einschleiben über die Stufen der spaltenden Bromierung¹²⁾, Ammonolyse und Kondensation zu erreichen. Auf dem damit abgesteckten Weg wurde 1a und entsprechend auch 1b dargestellt.



Dithio-imidodiphosphinsäuren 6

Die Tetramethyl-dithio-imidodiphosphinsäure (6a) kann aus dem Amid 5, R = CH₃, durch Erhitzen auf 260° oder durch basische Kondensation¹³⁾ mit dem Bromid 4, R = CH₃, erhalten werden. Die thermische Kondensation liefert 6a in 71proz. Ausbeute; das restliche Reaktionsprodukt ist eine zähe, offenbar polymere Substanz. Da bei der Reaktion neben NH₃ auch H₂S freigesetzt wird, liegt nahe, daß es sich dabei um polymeres Dimethylphosphazene handelt¹⁴⁾.

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

10) H. T. Searle, Proc. chem. Soc. [London] **1959**, 7.

11) A. Schmidpeter und H. Groeger, Chem. Ber. **100**, 3979 (1967).

12) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. XII/1, S. 275, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963.

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

14) R. A. Shaw und E. H. M. Ibrahim haben jüngst auch die Thermolyse von 5, R = Ph, untersucht und als Reaktionsprodukt neben der Tetraphenyl-dithio-imidodiphosphinsäure¹³⁾ [PhP(S)NH]₂ und [Ph₂PN]₃ gefunden: Angew. Chem. **79**, 575 (1967).



Für die Darstellung der unsymmetrischen Dimethyl-diphenyl-dithio-imidodiphosphinsäure (**6b**) verdient naturgemäß die Basenkondensation den Vorzug. Anders als die thermische Kondensation vermeidet sie von vornherein Nebenprodukte in Form der anderen Kombinationsmöglichkeiten mit $\text{R}^1 = \text{R}^2$. Kondensiert wurde **4**, $\text{R} = \text{CH}_3$, mit **5**, $\text{R} = \text{Ph}$; als Kondensationsmittel diente Kalium-tert.-butylat.

Bei der basischen Kondensation fallen **6a** und **6b** als Kaliumsalze an. Sie werden daraus mit HCl freigesetzt, ohne daß eine Rückspaltung eintritt.



6a und **6b** sind wohl kristallisiert und in polaren organischen Solventien sowie in wäßriger NaOH- oder NH_3 -Lösung leicht löslich. Die Löslichkeit der Verbindungen **6** in Wasser steigt in der Reihe **6c** < **6b** < **6a** deutlich an: Tetraphenyl-dithio-imidodiphosphinsäure (**6c**) ist wasserunlöslich, **6a** kann vorteilhaft aus Wasser umkristallisiert werden. Man findet diese starke Zunahme der Wasserlöslichkeit beim Austausch von Phenyl- gegen Methylgruppen auch bei einer Reihe anderer polarer Organophosphorverbindungen.

Für die Dithio-imidodiphosphinsäuren **6** sind verschiedene Tautomere möglich: eine NH-Form und für **6a** eine, für **6b** zwei SH-Formen. Allerdings war von vornherein anzunehmen, daß ebenso wie **6c**¹³⁾ auch die methylsubstituierten Verbindungen als NH-Tautomere vorliegen. Das wird durch die IR-Spektren auch bestätigt. Darin fehlt eine starke Bande um 1200/cm, die der $\nu_{\text{as}}\text{P}_2\text{N}$ -Schwingung zuzuordnen und für eine SH-Form zu erwarten wäre. Im Anion tritt sie dagegen auf, und zwar um so längerwellig, je mehr Phenyl- durch Methylgruppen ersetzt sind:

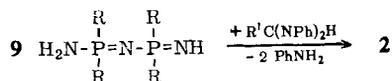
$\nu_{\text{as}}\text{P}_2\text{N}$	$\begin{array}{c} \text{R}^1 \quad \text{R}^2 \\ \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{S}^\ominus \\ \quad \\ \text{R}^1 \quad \text{R}^2 \end{array}$	$\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Ph}$	1199/cm, sst
		$\text{R}^1=\text{Ph}, \text{R}^2=\text{CH}_3$	1146/cm, sst
		$\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$	1127/cm, sst

Ebenso wie für **6c** beobachtet man auch für **6a** und **6b** eine schwache langwellige ν_{NH} -Bande bei 2620 bzw. 2560/cm. Bei **6a** wird die symmetrische NH-Form außerdem durch die Äquivalenz der beiden Phosphoratome und der vier Methylreste im ^{31}P - bzw. ^1H -NMR-Spektrum gestützt. Eindeutig ist schließlich noch die Aussage der chemischen Verschiebung des ^{31}P -NMR-Signals. Da der Phosphazenenstickstoff regelmäßig einen hohen Abschirmungsbeitrag leistet, sind besonders niedrige Verschiebungswerte nur für Tautomere zu erwarten, in denen der Stickstoff protoniert ist^{15,11)}. Außerdem führt der Austausch von Phenyl- durch Methylreste in der Regel zu einer Verschiebung des ^{31}P -Signals zu niedrigeren Feldstärken, so daß die für **6a** und **6b** gefundenen, noch unter dem für **6c** liegenden Werte genau der Erwartung für die NH-Tautomere entsprechen.

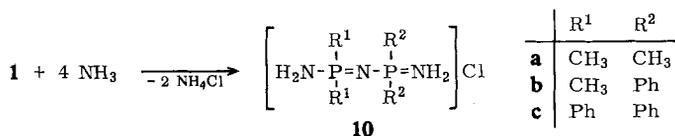
15) A. Schmidpeter, H. Brecht und H. Groeger, Chem. Ber. **100**, 3063 (1967).

Imidodiphosphinsäure-diamid-chloride

Eine andere Synthesemöglichkeit für die Diphosphatriazine **2** geht von den Amino-diphosphazenen **9** aus⁸⁾.

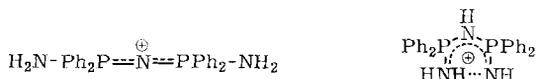


Sie können als Amidine der Imidodiphosphinsäuren (in ihrer tautomeren OH-Form) angesehen werden und in diesem Sinne aus den zugehörigen Amidiniumchloriden, den Imidodiphosphinsäure-diamid-chloriden (**10**) freigesetzt werden⁸⁾. Diese wiederum erhält man glatt aus den Trichloriden **1** durch Umsetzen mit NH_3 . Dargestellt wurden **10a** und **10b**.



Bisher schon leicht zugänglich war wieder die phenylsubstituierte Verbindung **10c**, und zwar durch Ammonolyse von Ph_2PCl_3 ¹⁹⁾. Leider läßt sich diese Methode nicht mit Erfolg auch auf die Darstellung von *Alkyl*-imidodiphosphinsäure-diamid-chloriden übertragen^{20,21)}. Unsymmetrisch substituierte Verbindungen **10** sind auf diesem Weg naturgemäß ohnedies nicht zu gewinnen. **10**, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$, fällt bei der Chloraminolyse von Diäthylchlorphosphin an²²⁾.

Die Methyl-imidodiphosphinsäure-diamid-chloride sind wasserlösliche Verbindungen. Die Löslichkeit steigt mit zunehmender Methylierung **10c** < **10b** < **10a** steil an, der Schmp. fällt in dieser Reihenfolge. Entsprechend dem ionischen Bau läßt sich das Chlorid-Ion in einer doppelten Umsetzung leicht austauschen, z. B. durch Fäulen als Tetraphenylborat.



Für das Kation wurden im Falle **10c** früher²³⁾ obige Formulierungen diskutiert, die beide der Symmetrie Rechnung tragen, wie sie in der kernmagnetischen Äquivalenz der beiden Phosphoratome zum Ausdruck kommt. Die Entscheidung kann heute eindeutig zugunsten der erstgenannten (**10**) getroffen werden: Die chemische Verschiebung der ³¹P-Resonanz von **9c** ordnet sich sehr gut in die $\delta^{31}\text{P}/\sigma_X$ -Beziehung anderer Tetraphenyl-imidodiphosphinyl-Verbindungen $\text{N}(\text{Ph}_2\text{PX})_2^{\oplus}$ ein²⁴⁾, und sein IR-Spektrum stimmt mit dem des Bis-dimethylamid-chlorids,

¹⁹⁾ I. I. Bezman und J. H. Smalley, Chem. and Ind. 1960, 839.

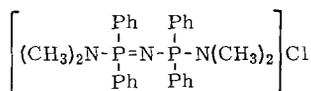
²⁰⁾ A. J. Bilbo, Z. Naturforsch. 15b, 330 (1960).

²¹⁾ E. Hafner, Zulassungsarbeit, Univ. München 1967.

²²⁾ H. H. Sisler und S. E. Frazier, Inorg. Chem. 4, 1204 (1965).

²³⁾ H. H. Sisler, H. S. Ahuja und N. L. Smith, Inorg. Chem. 1, 84 (1962).

²⁴⁾ A. Schmidpeter und H. Brecht, Angew. Chem. 79, 946 (1967).



bei dem die Tautomerie ausgeschlossen ist, im wesentlichen überein. Da sich auch die IR-Spektren der neu dargestellten Verbindungen **10a** und **10b** daran anschließen, ist auch für sie die Phosphazene-Formel sichergestellt.

Einige charakteristische IR-Absorptionen der Imidodiphosphinsäure-diamid-Salze (cm^{-1})

	10c ²³⁾	10c BPh ₄ [⊖] statt Cl [⊖]	10b	10a	10a BPh ₄ [⊖] statt Cl [⊖]
νNH_2	3185 3085	3355 3260	3250 3070	3240 3090	3410 3300 3040
δNH_2	1559	1537	1565	1560	1543
$\nu_{\text{as}}\text{P}_2\text{N}$	1250	1267	1248	1241	1266

Im Falle von **10a** wird die Symmetrie des Kations durch das jeweils einzelne NMR-Signal für Phosphor, Methyl- und Aminprotonen unterstrichen. Zum Teil sind die Signale der Methylprotonen bei den Dimethyl-diphenyl-imidodiphosphinsäure-Derivaten infolge Kopplung mit zwei ungleichen Phosphorkernen zum Doppeldublett, bei den Tetramethyl-imidodiphosphinsäure-Derivaten infolge Kopplung mit zwei gleichen Phosphorkernen zum X-Teil eines A₆XX'A₆'-Spektrums²⁵⁾ aufgespalten. Auf diese Kopplungsverhältnisse soll an anderer Stelle eingegangen werden.

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

Beschreibung der Versuche

Bei der Ausführung der Versuche waren die Herren P. Wendt und W. Diehl beteiligt.

Die IR-Spektren wurden an Nujol- und Hostafion-Suspensionen aufgenommen.

Die ³¹P-NMR-Spektren wurden von Herrn Dipl.-Chem. H. Brecht mit einem Varian HR 100 bei 40.5° MHz, die ¹H-NMR-Spektren mit einem Varian A 60 bei 60 MHz aufgenommen. Die Verschiebungen sind, bezogen auf den Standard (85proz. Phosphorsäure bzw. Tetramethylsilan intern), zu niedrigeren Feldstärken hin negativ angegeben. Im folgenden bedeuten s: Singulett, d: Dublett, q: Quartett, m: Multipllett.

Molgewichte wurden osmometrisch bestimmt.

Die verwendeten Lösungsmittel waren über Molekularsieb getrocknet.

Dimethyl-thiophosphinsäure-amid (5, R = CH₃): In eine Lösung von 81.4 g (CH₃)₂P(S)Br (**4, R = CH₃**) in 500 ccm CH₂Cl₂ wurde unter Feuchtigkeitsausschluß trockenes NH₃ geleitet, bis sich das Gemisch nicht mehr erwärmte. Der NH₄Br-Niederschlag wurde abfiltriert. Beim Einengen des Filtrats kristallisierten farblose seidige Nadeln; aus Benzol Schmp. 99–101°, Sdp.₇₀₆ 273–275° (unter teilweiser Zers.). Ausb. 47.1 g (92%).

C₂H₈NPS (109.1) Ber. C 22.01 H 7.39 N 12.84 Gef. C 22.34 H 7.57 N 12.03

²⁵⁾ R. K. Harris, Canad. J. Chem. **42**, 2275 (1964).

Tetramethyl-dithio-imidodiphosphinsäure (6a)

a) 3.0 g ($(CH_3)_2P(S)NH_2$ (**5**, R = CH_3)) wurden unter Stickstoff geschmolzen und 15 Min. auf 260° erhitzt. Es entwichen NH_3 und wenig H_2S . Durch Umkristallisieren der erkalten Schmelze aus viel Wasser wurden farblose Plättchen vom Schmp. 177.5° erhalten. Ausb. 1.95 g (71%). Das IR-Spektrum des Produktes stimmte mit dem des nach b) gewonnenen Produktes überein.

b) In eine Suspension von 40.5 g ($(CH_3)_2P(S)NH_2$ (**5**, R = CH_3)) und 83.0 g *Kalium-tert.-butylat* in 300 ccm Äther wurde bei 20° unter starkem Rühren langsam eine Lösung von 64.0 g ($(CH_3)_2P(S)Br$ (**4**, R = CH_3)) in 50 ccm Äther getropft. Sodann wurden *HCl* eingeleitet, Äther und Butanol abdestilliert und aus dem Rückstand die Kaliumhalogenide mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das Rohprodukt gab aus Wasser farblose Plättchen vom Schmp. 178° . Ausb. 40.7 g (55%).

$C_4H_{13}NP_2S_2$ (201.2) Ber. C 23.87 H 6.51 N 6.96

Gef. C 24.06 H 6.46 N 6.85 Mol.-Gew. 228 (Aceton)

1H -NMR (CH_2Cl_2): s -4.47 ppm (NH), m -2.07 (CH_3) ($J_{PCH} + J_{PNPCH} = 13.0$ Hz), relative Intensitäten 1:6. ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): -59.6 ppm.

Die Verbindung löst sich leicht in polaren organischen Solventien, heißem Benzol und Wasser.

Natrium-tetramethyl-dithio-imidodiphosphinat: Eine Lösung von 1.0 g **6a** in 20 ccm Methanol wurde mit 1.33 ccm einer 3.75 *m* *Natriummethylat*-Lösung versetzt. Beim Eindampfen der Lösung blieb ein klares, farbloses, nicht kristallisierendes Öl zurück. Ausb. 1.05 g (95%). Bei Luftzutritt, rascher beim Durchrühren mit wassergesättigtem Äther kristallisierte es zum Dihydrat (**7**). Farblose Nadeln vom Schmp. 112° (aus Acetonitril/Äther).

$NaC_4H_{12}NP_2S_2 \cdot 2 H_2O$ (259.2) Ber. C 18.53 H 6.22 N 5.40 Gef. C 18.71 H 6.23 N 5.39

1H -NMR (CH_3CN): d -1.38 ppm (P- CH_3) ($J_{PCH} = 12.5$ Hz), s -2.40 (H_2O), relative Intensitäten 12:4. ^{31}P -NMR (CH_3OH): -43.8 ppm.

Aus einer Lösung des vorstehend erhaltenen Öls in Tetrahydrofuran schieden sich nach Zusatz von Äther kleine kubische Kristalle vom Schmp. $103-104^\circ$ ab, deren Analysenwerte am besten mit den für ein Monohydrat berechneten übereinstimmten.

$NaC_4H_{12}NP_2S_2 \cdot H_2O$ (241.2) Ber. C 19.92 H 5.85 N 5.82 Gef. C 20.81 H 6.20 N 5.73

Ammonium-tetramethyl-dithio-imidodiphosphinat: In eine Lösung von 100 mg **6a** in 10 ccm CH_2Cl_2 wurde *Ammoniak* im Überschuß geleitet. Nach dem Eindampfen der Lösung blieb das *Ammoniumsalz* in farblosen Kristallen zurück. Es gibt bereits bei Raumtemp. langsam NH_3 ab. Sein Abbau i. Vak. (0.3 Torr) wurde anhand der nur im Anion auftretenden starken $\nu_{as} P_2N$ -Bande verfolgt. Bei 20° war es nach 1 Stde. zu 60%, nach 2 Stdn. quantitativ zerfallen.

Eine Vergleichsprobe Ammonium-tetraphenyl-dithio-imidodiphosphinat war nach 2 Stdn. bei 0.3 Torr und 50° unverändert.

Tetramethyl-imidodiphosphinsäure-trichlorid (1a): In eine Suspension von 29.3 g **6a** in 200 ccm CH_2Cl_2 wurde unter Eiskühlung sehr langsam trockenes *Chlor* eingeleitet. Dabei ging **6a** in Lösung und Schwefel schied sich ab. Sobald sich die Lösung durch entstehendes Schwefelchlorid orange zu färben begann, wurde die Reaktion abgebrochen und der Schwefel entfernt. Aus dem eingengten und mit Äther überschichteten Filtrat kristallisierten lange farblose Nadeln vom Schmp. 157° (Zers. bei $245-255^\circ$). Ausb. 33.6 g (95%).

$C_4H_{12}Cl_2NP_2Cl$ (242.5) Ber. C 19.81 H 4.98 N 5.78 Gef. C 19.91 H 5.08 N 5.89

1H -NMR (CH_2Cl_2): d -2.62 ppm ($J_{PCH} = 13.5$ Hz). ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): -60.7 ppm.

Die Verbindung zerfließt an der Luft momentan unter *HCl*-Entwicklung.

Tetramethyl-imidodiphosphinsäure-tribromid: In eine Lösung von 2.0 g **6a** in 80 ccm CH_2Cl_2 wurden bei 0° langsam unter Feuchtigkeitsausschluß 8.0 g *Brom* in 30 ccm CH_2Cl_2 getropft. Die orangegelbe Lösung wurde eingedampft, der gelbe Rückstand aus Nitromethan zu gelben kleinen Kristallen umkristallisiert. Sie zersetzen sich ab 83°, ohne zu schmelzen. Ausb. 0.6 g (16%).

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{NP}_2$]Br (375.8) Ber. C 12.78 H 3.21 N 3.72 Gef. C 12.44 H 3.09 N 3.59

$^1\text{H-NMR}$ (CH_3NO_2): d -1.36 ppm ($J_{\text{PCH}} = 14.0$ Hz). $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_3NO_2): -58.2 ppm.

Das Produkt ist weit weniger feuchtigkeitsempfindlich als das Chlorid **1a**. Seine gelbe Färbung dürfte auf eine geringe Menge als Br_3^- -Ion gebundenes Brom zurückzuführen sein.

Kalium-tetramethyl-imidodiphosphinat: 3.5 g **1a** in 300 ccm CH_2Cl_2 wurden mit 20 g K_2CO_3 5 Tage bei Raumtemp. gerührt. Die Suspension wurde dann filtriert und der Rückstand mehrmals mit CH_2Cl_2 extrahiert. Aus den vereinigten Extrakten erhielt man nach Eindampfen und Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Äther seidige Nadeln vom Schmp. 253–254°.

$\text{KC}_4\text{H}_{12}\text{NP}_2\text{O}_2$ (207.2) Ber. C 23.19 H 5.84 N 6.76 Gef. C 22.40 H 5.94 N 6.09

$^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): d -1.32 ppm ($J_{\text{PCH}} = 13.4$ Hz).

Tetramethyl-imidodiphosphinsäure-diamid-chlorid (10a): In eine Lösung von 6.8 g **1a** in 150 ccm CH_2Cl_2 wurde unter Eiskühlung trockenes NH_3 im Überschuß eingeleitet. Das entstandene NH_4Cl wurde abgesaugt und das Filtrat eingeeengt. Aus wenig CH_2Cl_2 lange seidige Nadeln vom Schmp. 108–109°. Ausb. 3.63 g (64%).

$\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_3\text{P}_2\text{Cl}$ (203.6) Ber. C 23.60 H 7.92 N 20.64 Gef. C 23.47 H 7.93 N 20.62

Die Verbindung ist hygroskopisch und in Wasser sehr leicht löslich.

Tetramethyl-imidodiphosphinsäure-diamid-tetraphenylborat: Eine heiße Lösung von 500 mg **10a** in 5 ccm Methanol wurde mit einer heißgesättigten methanolischen Lösung von *Natrium-tetraphenylborat* im Überschuß versetzt. Beim Abkühlen kristallisierten farblose perlmuttschimmernde Blättchen vom Schmp. 229°. Ausb. 900 mg (75%).

$\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_3\text{P}_2 \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}$ (487.4) Ber. C 69.00 H 7.45 N 8.62 Gef. C 68.24 H 7.38 N 8.92

$^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): m -7.23 ppm (C_6H_5), s -1.52 (NH_2), q -1.21 (CH_3) ($J_{\text{PCH}} = 13.9$ Hz, $J_{\text{PNCH}} = 0.5$ Hz) relative Intensitäten 20 : 4 : 12. $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2): -31.05 ppm.

P,P-Dimethyl-P',P'-diphenyl-dithio-imidodiphosphinsäure (6b): In eine Suspension von 96.3 g $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NH}_2$ (**5**, R = Ph) und 99.0 g *Kalium-tert.-butylat* in 3.5 l Äther wurden langsam unter Turbinieren 76.0 g $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Br}$ (**4**, R = CH_3) in 200 ccm Äther getropft. Nach 20 Stdn. Rühren bei Raumtemp. wurde der Niederschlag abgesaugt und in verd. *Salzsäure* eingetragen. Der dabei ungelöst bleibende Anteil wurde aus Äthanol zu farblosen Nadeln vom Schmp. 156–157° umkristallisiert. Ausb. 46.4 g (32%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NP}_2\text{S}_2$ (325.4) Ber. C 51.68 H 5.27 N 4.36

Gef. C 51.45 H 5.39 N 4.13 Mol.-Gew. 329.5 (CHCl_3)

$^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): m -7.52 ppm (C_6H_5), s -4.63 (NH), d -1.98 (CH_3) ($J_{\text{PCH}} = 13.7$ Hz), relative Intensitäten 10 : 1 : 6. $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2): -64.1 ppm (CH_3P), -52.5 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$), Intensitätsverhältnis 1 : 1.

Die Verbindung löst sich gut in CH_2Cl_2 , CH_3CN und CCl_4 , sie ist schwerlöslich in Wasser, Äther und Pentan.

Natrium-P.P-dimethyl-P'.P'-diphenyl-dithio-imidodiphosphinat: Eine Lösung von 1,0 g **6b** in 20 ccm Methanol wurde mit 0,8 ccm einer 3,75 *m* Natriummethylat-Lösung versetzt. Aus der eingeeengten Lösung bildeten sich beim Übersichten mit Äther farblose Nadeln vom Schmp. 187–189°. Ausb. 800 mg (71%). Das Salz kristallisiert mit 1 Mol. Methanol.

$\text{NaC}_{14}\text{H}_{16}\text{NP}_2\text{S}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (379,4) Ber. C 47,90 H 5,36 N 3,69 Gef. C 47,46 H 5,53 N 3,71

$^1\text{H-NMR}$ (CH_3OH): m $-7,32$ ppm (C_6H_5), d $-1,80$ (CH_3) ($J_{\text{PCH}} = 13,2$ Hz), relative Intensitäten 10 : 6. $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_3OH): $-43,3$ ppm (CH_3P), $-37,6$ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$), Intensitätsverhältnis 1 : 1.

P.P-Dimethyl-P'.P'-diphenyl-imidodiphosphinsäure-trichlorid (1b): In eine Lösung von 15,0 g **6b** in 150 ccm CH_2Cl_2 wurde langsam unter Eiskühlung trockenes Chlor eingeleitet, ausgefallener Schwefel abgetrennt und das Filtrat eingeeengt. Die zurückbleibende gelblich-glasige Substanz kristallisierte nicht. Sie ließ sich auch aus anderen Lösungsmitteln nicht kristallin, sondern nur als glasig erstarrendes Öl erhalten, das bei etwa 60° erweicht.

$^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): m $-7,42$ ppm (C_6H_5), d $-2,74$ (CH_3) ($J_{\text{PCH}} = 14,0$ Hz), relative Intensitäten 10 : 6. $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2): $-64,3$ ppm (CH_3P), $-39,2$ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$).

P.P-Dimethyl-P'.P'-diphenyl-imidodiphosphinsäure (8b) und Kalium-P.P-dimethyl-P'.P'-diphenyl-imidodiphosphinat

a) 3,0 g **1b** in 200 ccm CH_2Cl_2 wurden mit trockenem gepulvertem K_2CO_3 im Überschuß 2 Tage bei Raumtemp. gerührt. Das CH_2Cl_2 wurde abdestilliert und der Rückstand mit Methanol extrahiert. Eindampfen des Extraktes lieferte das Kalium-*P.P-dimethyl-P'.P'-diphenyl-imidodiphosphinat* als farbloses Pulver.

In eine Suspension des Kaliumsalzes in CH_2Cl_2 wurde *HCl* eingeleitet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Methanol extrahiert. Beim Eindampfen des Extraktes blieb **8b** als Öl zurück, das beim Übersichten mit Äther in farblosen Nadeln kristallisierte. Schmp. 217° (aus Acetonitril). Ausb. 1,44 g (60%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{P}_2$ (293,3) Ber. C 57,34 H 5,83 N 4,78

Gef. C 57,18 H 6,15 N 4,82 Mol.-Gew. 365 (CHCl_3)

$^1\text{H-NMR}$ (CH_2Br_2): m $-7,50$ ppm (C_6H_5), d $-1,52$ (CH_3) ($J_{\text{PCH}} = 14,0$ Hz), relative Intensitäten 10 : 6. $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Br_2): $-44,4$ ppm (CH_3P), $-21,3$ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$), Intensitätsverhältnis 1 : 1.

Das Produkt löst sich mäßig gut in Wasser, Benzol und stark polaren organischen Solventien.

b) Eine Lösung von 100 mg **1b** in 5 ccm CH_2Cl_2 wurde mit 2 ccm feuchtem Aceton versetzt. Die Lösung wurde eingeeengt, der Rückstand i. Hochvak. getrocknet und aus wenig CH_2Cl_2 /Äther umkristallisiert. Das IR-Spektrum und der Schmp. von 216,5° identifizierten das Produkt als **8b**.

P.P-Dimethyl-P'.P'-diphenyl-imidodiphosphinsäure-diamid-chlorid (10b): In eine Lösung von 5,0 g **1b** in 20 ccm CH_2Cl_2 wurde trockenes NH_3 im Überschuß eingeleitet, anschließend der NH_4Cl -Niederschlag abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Das Produkt kristallisierte daraus in farblosen Nadeln. Es wurde mehrmals aus CH_3CN umkristallisiert. Schmp. 159 bis 161°. Ausb. 2,6 g (58%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{P}_2\text{Cl}$ (327,7) Ber. C 51,31 H 6,15 N 12,82 Gef. C 50,89 H 6,15 N 12,50

$^1\text{H-NMR}$ (CH_2Br_2): m $-7,65$ ppm (C_6H_5), q $-1,77$ (CH_3) ($J_{\text{PCH}} = 14,35$ Hz, $J_{\text{PNPCH}} = 0,8$ Hz), relative Intensitäten 10 : 6. $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Br_2): $-34,1$ ppm (CH_3P), $-16,0$ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$), Intensitätsverhältnis 1 : 1.

Die Verbindung löst sich gut in Wasser, Äthanol, CH_3CN und CH_2Br_2 .

[404/67]