

Alfred Schmidpeter, Heinz Brecht und Joachim Ebeling

Über Phosphazene, XXII¹⁾

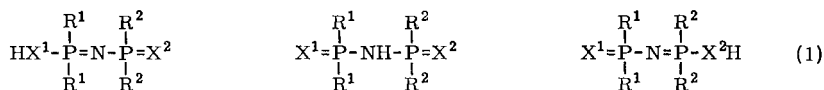
³¹P-NMR-Studie zur Methylierung symmetrischer und unsymmetrischer Dithio-imidodiphosphinsäuren

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 10. Juni 1968)

Dimethyl-diphenyl-dithio-imidodiphosphinsäure wird bevorzugt am Schwefel des methylsubstituierten Phosphors methyliert. Die Festlegung der Isomeren gelingt durch detaillierten Vergleich der ³¹P-Verschiebungen. Die darin zum Ausdruck kommende Konkurrenz um den π -Beitrag des Phosphazenenstickstoffs wird durch die sich überlagernden Effekte von *S*-Methylierung und CH₃/Ph-Austausch bestimmt. Der Gang von $\nu_{\text{as}}\text{P}_2\text{N}$ stimmt damit überein. J_{PCH} und J_{PNPCH} haben entgegengesetztes Vorzeichen; J_{PNPCH} ist positiv anzunehmen. J_{PNPCH} und die Abschirmung des koppelnden Phosphors laufen parallel.

Diphosphonyl- und Dithiophosphonyl-imide sind saure, schon verhältnismäßig leicht zu Anionen deprotonierbare Verbindungen^{2–5)}. Sie werden in diesem Sinn auch als Imidodiphosphinsäuren bzw. Dithio-imidodiphosphinsäuren bezeichnet. Es lassen sich dafür verschiedene tautomere Formen (1) anschreiben und dementsprechend verschiedene Methylderivate erwarten.



Die bislang in dieser Hinsicht untersuchten Vertreter mit $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$, $\text{X}^1 = \text{X}^2 = \text{S}$ bzw. $\text{X}^1 = \text{S}$, $\text{X}^2 = \text{O}$ werden beim Umsetzen mit Diazomethan ausschließlich am Schwefel methyliert^{3,4)}. Erwartungsgemäß fanden wir jetzt, daß auch die Methylierung der kürzlich zugänglich gewordenen⁵⁾ Tetramethyl-dithio-imidodiphosphinsäure **1**, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{X}^1 = \text{X}^2 = \text{S}$, am Schwefel erfolgt (2). Die Struktur des Produktes **2** wird durch die Nichtäquivalenz der Phosphoratome und der damit verbundenen Methylprotonen im ³¹P- und ¹H-NMR-Spektrum (Tab. S 3911), die Aufspaltung des

¹⁾ XXI. Mitteil.: A. Schmidpeter und N. Schindler, Z. anorg. allg. Chem., im Druck. Zugleich V. Mitteil. über ³¹P-NMR-Untersuchungen; IV. Mitteil.: l. c.⁷⁾

²⁾ E. Fluck und F. L. Goldmann, Chem. Ber. 96, 3091 (1963).

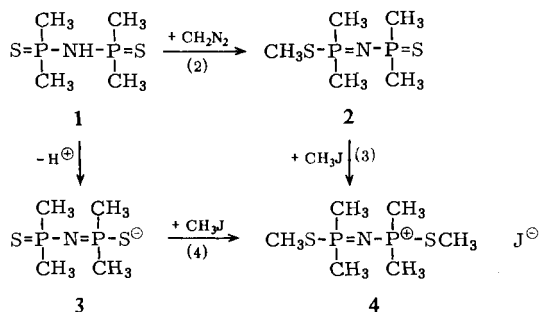
³⁾ A. Schmidpeter und H. Groeger, Z. anorg. allg. Chem. 345, 106 (1966).

⁴⁾ A. Schmidpeter und H. Groeger, Chem. Ber. 100, 3979 (1967).

⁵⁾ A. Schmidpeter und J. Ebeling, Chem. Ber. 101, 815 (1968).

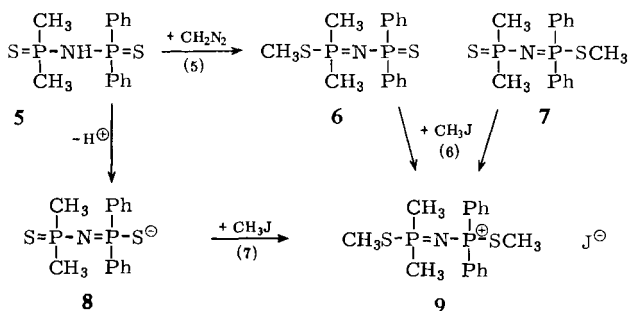
Protonensignals der eingeführten Methylgruppe durch nur einen Phosphor zum Dublett und IR-spektroskopisch durch das Auftreten einer Phosphazenschwingung bei 1208/cm belegt.

Mit Methyljodid reagiert **2** weiter (3) zum *S,S'*-dimethylierten Kation **4**, das auch direkt aus dem Anion **3** und 2 Mol Methyljodid entsteht (4).



Die Zuordnung der beiden ^{31}P -Signale in **2** ergibt sich, wenn man die Verschiebungsabstufungen bei den *S*-Methylderivaten der Tetramethyl- und der Tetraphenyl-dithio-imidodiphosphinsäure miteinander vergleicht (Abbild. 1a bzw. 1b). Beide zeigen das gleiche Bild: nahe zusammenliegende Signale für Anion und Dimethylkation und darauf bezogen jeweils ein Signal des Mono-*S*-methyl-Derivats bei höherer, das andere bei niedrigerer Feldstärke; beide somit erheblich (10.8 bzw. 13.2 ppm) gegeneinander verschoben. Die bei den Tetraphenylverbindungen gegebene Deutung⁶⁾ einer Konkurrenz um den Abschirmungsbeitrag des zentralen Stickstoffs läßt sich offenbar für die Tetramethylverbindungen übernehmen. Das höherliegende Signal in **2** kommt dann dem P(SCH₃), das tieferliegende dem P(S) zu. Der Austausch phosphorständiger Phenyl- durch Methylreste führt in der Regel zur Verschiebung des ^{31}P -Signals nach tieferem Feld⁷⁾; dementsprechend liegen auch hier für R¹ = R² = CH₃ alle Werte (um durchschnittlich 5 ppm) tiefer als die entsprechenden für R¹ = R² = Ph.

Wird eine Dithio-imidodiphosphinsäure mit R¹ ≠ R² methyliert, so kommt gegenüber den besprochenen Fällen eine weitere Isomeriemöglichkeit hinzu; auch schon



⁶⁾ A. Schmidpeter, H. Brecht und H. Groeger, Chem. Ber. **100**, 3063 (1967).

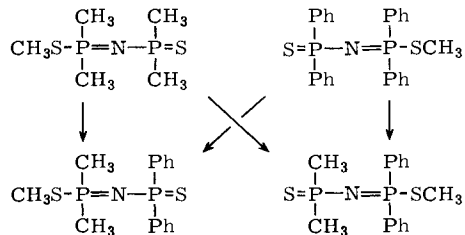
⁷⁾ A. Schmidpeter und H. Brecht, Inorg. Nucl. Chem. Lett. (im Druck).

die reine *S*-Methylierung kann hier zu zwei isomeren Produkten führen. Bei der Umsetzung (5) von Dimethyl-diphenyl-dithio-imidodiphosphinsäure (5) mit Diazomethan entstehen 6 und 7 nebeneinander und zwar im Verhältnis 2,8 : 1.

Mit Methyljodid lassen sich beide wiederum zu einem dimethylierten Kation 9 umsetzen (6); das in geringerer Menge entstandene Isomere reagiert dabei erheblich rascher ab als das andere. 9 erhält man direkt auch wieder durch Methylierung (7) des Anions 8. Daß die eingeführten Methylgruppen in jedem Fall nur am Schwefel stehen, geben die Dublettaufspaltung ihrer Protonensignale und die Phosphazenenbanden der IR-Spektren zu erkennen (Tab.).

Ein ungelöstes Problem bleibt es zunächst, die Produkte aus (5) den beiden möglichen Isomeren 6 und 7 zuzuordnen. Da sie die gleiche Gerüststruktur und die gleichen Substituenten besitzen, ist weder eine chemische Unterscheidung, noch unmittelbar eine spektroskopische möglich. Aussichtsreich erscheint allein eine detaillierte Betrachtung der ³¹P-Verschiebungen. Man findet für jedes der Produkte ein Signalpaar (Tab.), für das es Erwartungswerte abzuleiten gilt. Dazu geht man sinnvoll von Verbindungen mit gleicher unmittelbarer Umgebung des in Frage stehenden Phosphors aus.

Die *S*-Methylester der symmetrischen Tetramethyl- und Tetraphenyl-dithio-imidodiphosphinsäuren liefern die vier erforderlichen Vergleichswerte (8). Sie geben die Verhältnisse nur insofern nicht exakt wieder, als der Nachbarphosphor hier jeweils Methyl statt Phenyl, oder umgekehrt, trägt. Ihre Verbesserung muß somit dem Ein-



$$\text{Vergleichswert} \quad -34,6 \quad -42,8 \quad -45,3 \quad -29,2 \text{ ppm} \quad (8)$$

$$\begin{array}{l} \text{„Korrektur“ für den} \\ \text{CH}_3/\text{Ph-bzw.} \\ \text{Ph/CH}_3\text{-Austausch} \\ \text{am Nachbarphosphor} \end{array} \quad -3,2 \quad -2,0 \quad +0,5 \quad +3,7 \text{ ppm} \quad (9)$$

$$\text{Erwartungswert} \quad -37,8 \quad -44,8 \quad -44,8 \quad -25,5 \text{ ppm} \quad (10)$$

$$\text{gemessener Wert} \quad -37,2 \quad -43,2 \quad -44,7 \quad -24,2 \text{ ppm} \quad (11)$$

fluß eines entsprechenden Methyl/Phenyl-Austauschs Rechnung tragen, beobachtet wieder an Verbindungen mit Phosphor der gleichen Umgebung. Im gegebenen Fall erhält man die „Korrektur“ (9) als Differenz der Verschiebungen von Anion 8 und dimethyliertem Kation 9 der Dimethyl-diphenyl-dithio-imidodiphosphinsäure einerseits und des jeweils gleichen Ions der Tetramethyl- und Tetraphenyl-dithio-imidodiphosphinsäure andererseits (Abbild. 1). Sie können anschaulich aus Abbild. 2a bzw. 2b entnommen werden.

Die resultierenden Erwartungswerte (10) erlauben eine zweifelsfreie Zuordnung; mit einer Maximalabweichung der beobachteten Werte (11) von 1.6 ppm ist die erzielte Übereinstimmung beachtlich. Sie zeigt, daß für alle betrachteten Phosphoratome die Verschiebungseffekte der Substitutionen am Nachbarphosphor in guter Näherung additiv sind (12).



Demgemäß ist der gewählten Herleitung natürlich eine zweite äquivalent: Sie geht von den Verbindungen mit gleichen organischen Resten am Nachbarphosphor aus und korrigiert deren Verschiebungswerte dann für einen S/CH₃S-Austausch. Das „Korrekturglied“ ist hier jedoch größer, weil der S/CH₃S-Austausch einen gewichtigeren Einfluß auf die Verschiebung hat als der CH₃/Ph-Austausch.

Bei dem in (5) bevorzugt entstehenden Isomeren handelt es sich mithin um 6. Das stimmt mit der allgemeinen Erfahrung überein, daß funktionelle Gruppen am methylsubstituierten Phosphor eine geringere Acidität und eine höhere Nucleophilie zeigen als die gleichen am phenylsubstituierten^{5,8)}, parallel zu ihrer aus den ³¹P-Verschiebungen zu folgernden größeren Elektronendichte.

³¹P-NMR-Spektren

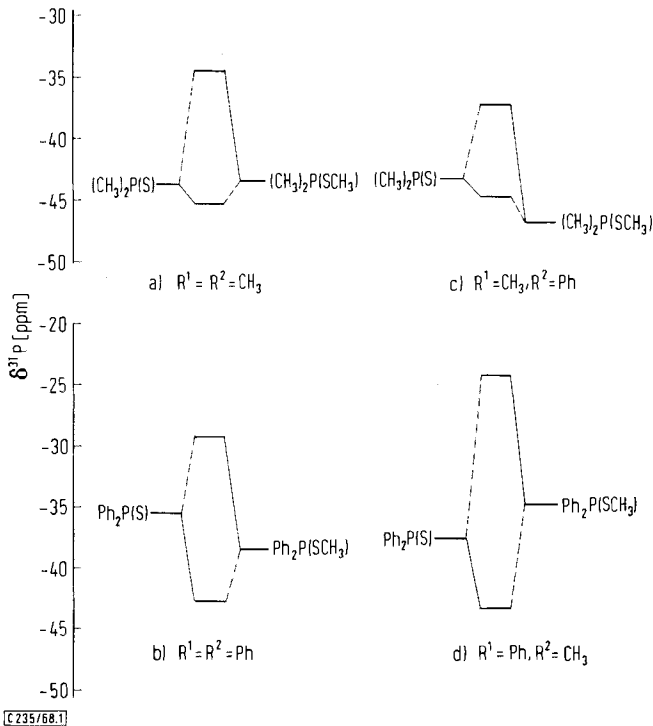
Mit den zugeordneten Werten können nun auch die Verschiebungsdiagramme für die S-Methylierung am methyl- und phenylsubstituierten Phosphor in 8 (Abbild. 1c und 1d) erstellt und mit denen der Abbild. 1a bzw. 1b verglichen werden. Die Gegenüberstellung macht die Zusammenhänge überschaubar.

Vorangehende Untersuchungen hatten gezeigt, daß die S-Methylierung^{6,9)} (wie auch der CH₃/Ph-Austausch⁷⁾) am Phosphor allgemein zu einer besseren Abschirmung dieses Phosphors führt, wenn er außerdem Substituenten mit freiem Elektronenpaar trägt. Die Abschirmungserhöhung wurde auf eine induzierte Erhöhung der π-Bindung dieser Substituenten zurückgeführt. Diese Interpretation wird durch den hier beobachteten Effekt beim Nachbarphosphor bestätigt. Jede S-Methylierung bringt für den Nachbarphosphor (Abbild. 1, ausgezogene Verbindungslinien) eine Verschiebung nach tieferem Feld mit sich. Ihre Größe hängt näherungsweise lediglich von der Substitution des betrachteten Phosphors ab und kehrt deshalb in den nebeneinander stehenden Diagrammen wieder; sie wächst in der Reihe (CH₃)₂PS, ca. 1.5 ppm < Ph₂PS, ca. 6 ppm < (CH₃)₂PSCH₃, ca. 9 ppm < Ph₂PSCH₃, ca. 10 ppm an. Als Konsequenz der durch die Methylierung der PS-Funktion verschärften Konkurrenz um den Beitrag des Phosphazenenstickstoffs verliert der Nachbarphosphor also an Abschirmung, und zwar umso mehr, je stärker er auf Grund seiner Substitution den Stickstoff seinerseits bereits beansprucht, mithin in den Abstufungen SCH₃ > S und Ph > CH₃.

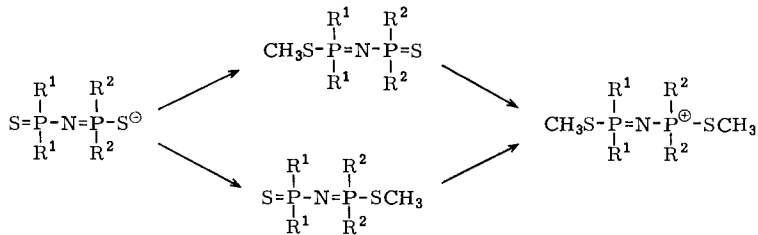
Während die $\delta^{31}\text{P}$ -Stufen für (CH₃)₂PS und Ph₂PS unabhängig von der Substitution des zweiten Phosphors praktisch beibehalten werden, sind die Stufen für (CH₃)₂PSCH₃

⁸⁾ H. Teichmann und G. Hilgetag, *Angew. Chem.* **79**, 1077 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 1013 (1967).

⁹⁾ A. Schmidpeter und H. Brecht, AED-Conf. 1966-095-10 (Atomenergie-Dokumentation beim Gmelin-Institut für anorganische Chemie und Grenzgebiete).

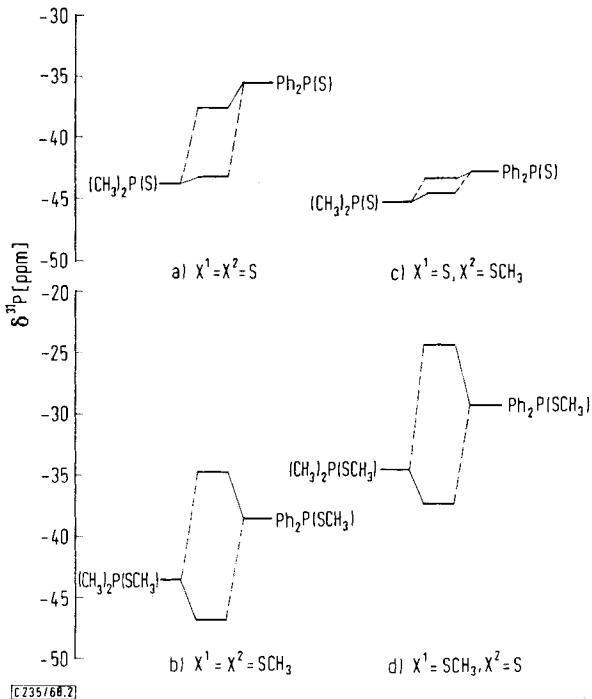


Abbild. 1. Veränderung von $\delta^{31}\text{P}(\text{R}^1)$, hervorgerufen durch die S-Methylierung am benachbarten (—) und am gleichen (---) Phosphor

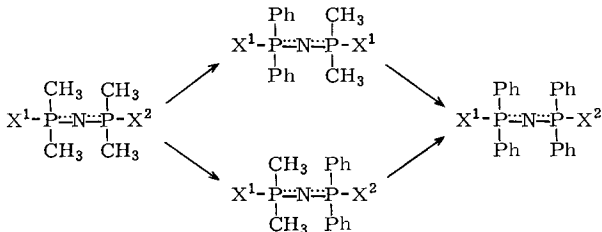


a) in Tetramethyl-, b) in Tetraphenyl-, c) für $\text{P}((\text{CH}_3)_2)$ und d) für $\text{P}(\text{Ph}_2)$ in Dimethyl-diphenyl-dithio-imidodiphosphinsäure-Derivaten

und Ph_2PSCH_3 in den Diagrammen 1c und 1d, d. h. für die unsymmetrischen Verbindungen um etwa gleiche Beträge abgesenkt bzw. angehoben: der CH_3/Ph -Austausch bringt einen Abschirmungsverlust, der Ph/CH_3 -Austausch bringt einen Abschirmungsgewinn von regelmäßig 3 bis 5 ppm mit sich. Durch diese Effektüberlagerung erfährt das $\text{P}(\text{S})$ -Signal bei der Methylierung 7 \rightarrow 9 (Abbild. 1c) ausnahmsweise eine Verschiebung nach tieferem Feld, während es sonst im Einklang mit der oben erwähnten Regel stets nach höherem Feld verschoben wird (punktierte Übergänge).



Abbild. 2. Veränderung von $\delta^{31}\text{P}(\text{X}^1)$ in den Reihen



hervorgerufen durch den CH_3/Ph -Austausch am benachbarten (—) und am gleichen (---) Phosphor

a) in Dithioimidodiphosphinat-Anionen, b) in Bis-methylmercapto-diphosphornitrid-Kationen, c) für $\text{P}(\text{S})$ und d) für $\text{P}(\text{SCH}_3)$ in *S*-Methyl-dithio-imidodiphosphinaten

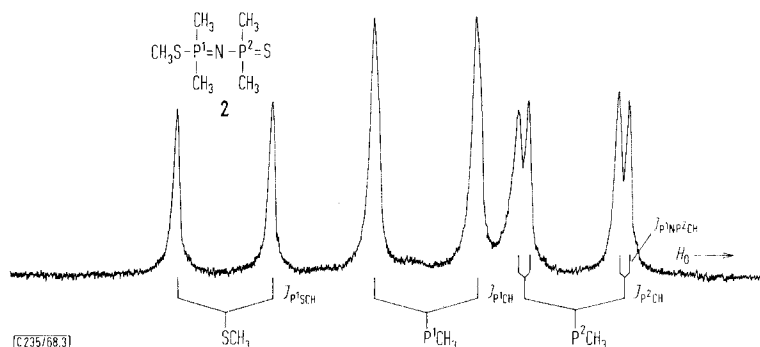
Deutlicher wird der Effekt des CH_3/Ph -Austauschs noch aus Abbild. 2 ersichtlich. Für den betroffenen Phosphor führt er stets zu einer mehr oder weniger großen Signalverschiebung zu höherem Feld (punktierter Übergänge). Sie ist (ausgezogene Verbindungslinien) für einen $\text{P}(\text{SCH}_3)$ -Nachbarn (2b und 2d) im Sinne einer Konkurrenz mit einer Verschiebung nach tieferem Feld verbunden, für einen $\text{P}(\text{S})$ -Nachbarn (2a und 2c) im Sinne eines Ausgleichs mit einer allerdings kleinen, meist nicht mehr signifikanten Verschiebung nach höherem Feld. Hier vermag offenbar der Thiono-

Schwefel durch Erhöhung seines Beitrags ausgleichend zu wirken. Wie beim S/SCH₃-so auch beim CH₃/Ph-Austausch am Nachbarphosphor reagiert (CH₃)₂PS am geringsten, Ph₂PSCH₃ am empfindlichsten. Die in der Abschirmung der beiden Phosphoratome eines PNP-Systems zum Ausdruck kommende Unsymmetrie wird allgemein dort am größten, wo sich die gleichsinnigen Effekte von Ph und CH₃S überlagern.

¹H-NMR-Spektren

Mit der *S*-Methylierung wandert die chemische Verschiebung der *P*-Methylprotonen im allgemeinen zu tieferem Feld; die Methylierung am Schwefel des gleichen Phosphors bringt dabei eine größere Verschiebung mit sich als die am Schwefel des Nachbarphosphors.

Die Spin-Spin-Kopplung zwischen ³¹P und den Protonen der direkt gebundenen Methylgruppen beträgt ungeachtet der unterschiedlichen Ladung¹⁰⁾ konstant 13.1 bis 13.3 Hz. Die erwartungsgemäß viel kleinere Kopplung mit dem Nachbarphosphor ist dagegen starken Schwankungen unterworfen. Sie zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Abschirmung dieses Nachbarphosphors und der sich darin manifestierenden Phosphazene- π -Bindung¹¹⁾. Der Phosphor mit den am höchsten liegenden Verschiebungen -34.6 und -24.2 ppm (in **2** und **7**) liefert auch die höchsten PNPCH-Kopplungen von 1.3 bzw. 1.4 Hz. Auf Grund der unterschiedlichen ³¹P-Verschiebungen in **2** ist nur das Dublett der Methylprotonen am P(S) weiter aufgespalten, während das der anderen am P(SCH₃) allenfalls eine Verbreiterung erkennen läßt (Abbild. 3).

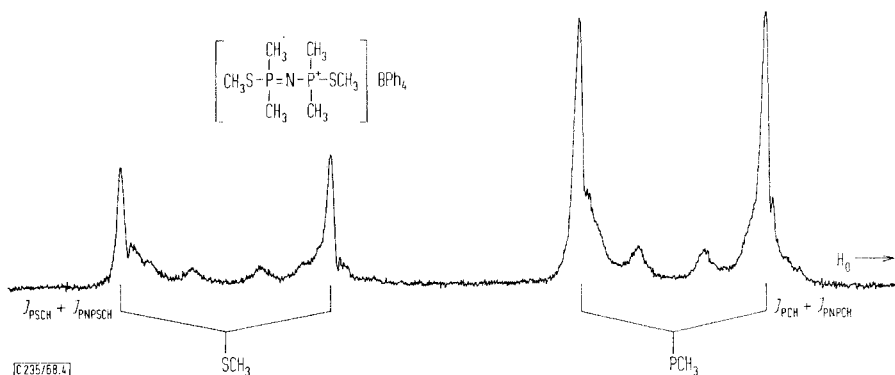


Abbild. 3. ¹H-NMR-Spektrum von **2**

Als Signal der *P*-Methylprotonen in den beiden symmetrischen Ionen **3** und **4** (Abbild. 4) erhält man den A-Teil eines A₆XX'A'₆-Spektrums, aus dem sich die Summe der Kopplungskonstanten $J_{\text{PCH}} + J_{\text{PNPCH}}$ direkt entnehmen läßt. Sie ist mit 12.5 bzw. 12.4 Hz weit kleiner als der auch hier für J_{PCH} zu erwartende Wert von etwa 13.2 Hz. Daraus folgt ein entgegengesetztes Vorzeichen für J_{PCH} und J_{PNPCH} . Für das Dimethyl-phenyl-phosphoniumbromid [(CH₃)₂PhPH]Br ist das Vorzeichen

¹⁰⁾ Vgl. dagegen *J. B. Hendrickson, M. L. Maddox, J. J. Sims und H. D. Kaesz, Tetrahedron [London] 20, 449 (1964).*

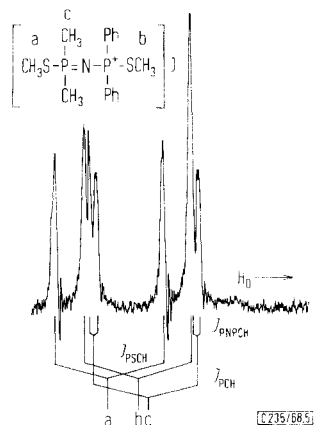
¹¹⁾ *A. H. Cowley und R. P. Pinnell, J. Amer. chem. Soc. 87, 4454 (1965).*



Abbild. 4. ^1H -NMR-Spektrum von **4** (Tetraphenylborat)

von J_{PCH} festgelegt worden; die Kopplung beträgt -15.5 Hz^{12}). Die Absolutwerte aller bekannten J_{PCH} von Methylderivaten des tetravalenten Phosphors liegen nun geschlossen im engen Bereich zwischen 11 und 19 Hz¹³), so daß ein Vorzeichenwechsel ausgeschlossen werden kann. Alle diese Konstanten sind mithin ebenfalls als negativ anzunehmen. Damit ergibt sich für die gefundenen Kopplungen J_{PNPCH} ein positives Vorzeichen; für **3** und **4** wird J_{PNPCH} zu $+0.7$ bzw. $+0.8$ abgeschätzt.

Verhältnismäßig klein und wenig, aber eindeutig abgestuft sind die Kopplungskonstanten J_{PSCH} . Sie sind für den phenylsubstituierten Phosphor stets etwas größer als für den methylsubstituierten (Abbild. 5) und für die Kationen stets größer als für die Neutralverbindungen, ohne die sonst für Methylmercapto-phosphonium-Ionen meist beobachteten Werte $> 15 \text{ Hz}$ zu erreichen. Die Positivierung des methylierten Schwefels ist also in keinem Fall groß, sondern weitgehend auf den Phosphor bzw. die Phosphazengruppierung übertragen, wie sich das auch aus den ^{31}P -Verschiebungen ergibt. Im gleichen Sinne sind die relativ hoch liegenden Verschiebungen für die *S*-Methylprotonen zu verstehen.



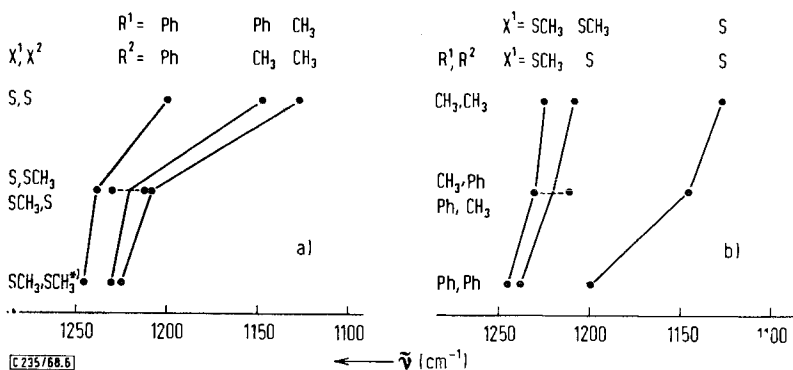
Abbild. 5.
 ^1H -NMR-Spektrum von **9** (Methylprotonen-Bereich)

¹²) W. McFarlane, Chem. Commun. **1967**, 58.

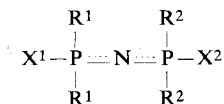
¹³) V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield und J. R. Van Wazer, Topics of Phosphorus chemistry, Bd. 5, S. 227, Interscience Publishers, New York 1967.

IR-Spektren

Die sehr starke, $\nu_{\text{as}}[\text{P}_2\text{N}]$ zuzuordnende IR-Bande um 1200/cm (Tab.) steigt mit der aus den ^{31}P -Verschiebungen gefolgerten Beanspruchung des Phosphazenenstickstoffs regelmäßig an. Der bestimmende Einfluß der Phosphazenen- π -Bindung auf die ^{31}P -Verschiebung findet darin seine Bestätigung. $\nu_{\text{s}}[\text{P}_2\text{N}]$ läßt sich leider in den meisten Fällen nicht sicher ausmachen.



Abbild. 6. Verlagerung der $\nu_{\text{as}}[\text{P}_2\text{N}]$ -Bande in Dithio-imidodiphosphinsäure-Derivaten



a) mit zunehmender S-Methylierung, b) mit zunehmender Phenylsubstitution am Phosphor

*1) Für die Kationen muß man eine nicht unerhebliche Variation der Werte mit dem Anion in Rechnung stellen.

Im einzelnen steigt $\nu_{\text{as}}[\text{P}_2\text{N}]$ mit dem Grad der S-Methylierung vom Anion zum dimethylierten Kation (Abbild. 6a) und mit der Zahl der Phenylreste am Phosphor an (Abbild. 6b). In beiden Fällen sind die Abstufungen umso größer bei je niedrigeren Wellenzahlen die Reihen liegen¹⁴⁾. Die Methylierung des ersten Schwefels bringt stets einen größeren Effekt mit sich als die des zweiten, ebenso die Einführung des zweiten Phenylpaares einen größeren als die des ersten.

Bei gleichem S-Methylierungsgrad und gleicher Substitution am Phosphor ist $\nu_{\text{as}}[\text{P}_2\text{N}]$ für die beiden Isomeren **6** und **7** verschieden. Der auf Grund der Regelmäßigkeit der übrigen Werte der Abbild. 6 dafür extrapolierte Erwartungswert liegt bei 1220/cm. Die gefundenen Frequenzen weichen davon gleichmäßig nach oben und unten ab, so daß sich ihr Mittelwert wieder ausgezeichnet einfügt. Für **7**, bei dem sich der Effekt der S-Methylierung und Phenylsubstitution gleichsinnig überlagert, liegt die Bande bei höherer Frequenz, für **6** bei niedrigerer.

¹⁴⁾ Ebenfalls in Übereinstimmung damit steigt die für Imidodiphosphinsäure-diamid-chloride sehr hoch liegende P_2N -Frequenz beim CH_3/Ph -Austausch nur mehr geringfügig an⁵⁾.

³¹P- und ¹H-NMR-Spektren sowie charakteristische Phosphazene-Schwingungsbande der Dithio-imidodiphosphinate und ihrer S-Methylderivate

	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$\delta^1\text{H}$ (PPh) [ppm]	$\delta^1\text{H}$ (PCH ₃) [ppm]	J_{PCH} [Hz]	J_{PNPCH} [Hz]	$\delta^1\text{H}$ (SCH ₃) [ppm]	J_{PSCH} [Hz]	$\nu_{\text{as}} [\text{P}_2\text{N}]$ [cm ⁻¹]
3 $\begin{array}{l} \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{P(S)(CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{P(S}^\ominus\text{)(CH}_3)_2 \end{array} \end{array}$ a)	-43.8		-1.38 (8)	12.5				1127
2 $\begin{array}{l} \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{P(S)(CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{P(SCH}_3\text{)(CH}_3)_2 \end{array} \end{array}$ b)	-45.3		-1.70 (2·2)	13.1	1.3			1208
4 $\begin{array}{l} \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{P}^\oplus\text{(SCH}_3\text{)(CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{P(SCH}_3\text{)(CH}_3)_2 \end{array} \end{array}$ c)	-43.5		-2.57 (8)	12.4		-2.32 (8)	13.6	1225 ^{e)}
$\begin{array}{l} \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{P(S)Ph}_2 \\ \diagdown \text{P(S}^\ominus\text{)Ph}_2 \end{array} \end{array}$ 3)d)	-35.6							1199
$\begin{array}{l} \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{P(S)Ph}_2 \\ \diagdown \text{P(SCH}_3\text{)Ph}_2 \end{array} \end{array}$ 3)	-42.8							1238
$\begin{array}{l} \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{P}^\oplus\text{(SCH}_3\text{)Ph}_2 \\ \diagdown \text{P(SCH}_3\text{)Ph}_2 \end{array} \end{array}$ 3)e)	-38.4					-2.1 (2)	13.7	1245
8 $\begin{array}{l} \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{P(S)(CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{P(S}^\ominus\text{)Ph}_2 \end{array} \end{array}$ f)	-43.3		-1.80 (2)	13.2				1146
6 $\begin{array}{l} \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{P(SCH}_3\text{)(CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{P(S)Ph}_2 \end{array} \end{array}$ b)	-37.2		-1.90 (2·2)	13.2	0.5	-2.13 (2)	12.9	1211
7 $\begin{array}{l} \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{P(S)(CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{P(SCH}_3\text{)Ph}_2 \end{array} \end{array}$	-44.7		-1.73 (2·2)	13.3	1.4			1230
9 $\begin{array}{l} \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{P(SCH}_3\text{)(CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{P}^\oplus\text{(SCH}_3\text{)Ph}_2 \end{array} \end{array}$ c)	-46.7		-2.30 (2·2)	13.3	0.8	-2.33 (2)	13.5	1230
	-34.7	-7.8				-2.40 (2)	14.5	

Die chemischen Verschiebungen sind an Lösungen in CH₂Cl₂ oder dem angegebenen Solvens gegen TMS als inneren bzw. gegen 85proz. Phosphorsäure als äußeren Standard gemessen und zu niedrigeren Feldstärken hin negativ angegeben. Die Intensitätsverhältnisse entsprechen der Erwartung. Die Zahlen in Klammern geben die Multiplizität an. Die IR-Spektren sind an Nujol-Suspensionen aufgenommen. ^{a)} Dihydrat des Natriumsalzes in CH₃CN. — ^{b)} in CCl₄. — ^{c)} Jodid. — ^{d)} Kaliumsalz in Methanol/Glykol. — ^{e)} Hexachloroantimonat. — ^{f)} Natriumsalz in Methanol. — ⁸⁾ A-Teil eines A_nXX'A'_n-Spektrums; als Kopplungskonstante ist hier J_{PCH} + J_{PNPCH} bzw. J_{PSCH} + J_{PNPCH} angegeben.

Herrn Prof. Dr. E. Wiberg danken wir für stete Unterstützung unserer Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die ³¹P-NMR-Meßeinrichtung und für Sachmittel und dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium (H. B.). Herr H. Sedlmeier hat durch präparative Mithilfe und Herr K. Schumann durch anregende Diskussionen zu dieser Arbeit beigetragen, wofür wir uns bei ihnen bedanken.

Beschreibung der Versuche

S-Methyl-tetramethyl-dithio-imidodiphosphinat (2): 2.0 g (10.0 mMol) Tetramethyl-dithio-imidodiphosphinsäure (1) in 15 cm Tetrahydrofuran wurden tropfenweise mit einem geringen Überschuß ätherischer Diazomethan-Lösung versetzt. Nach beendeter Stickstoffentwicklung wurde die Lösung stark eingeeengt und mit Äther übersichert. Aus der Lösung kristallisierten grobe farblose Polyeder und sternförmig verzweigte Nadeln. Schmp. 72–74°, Ausb. 1.85 g (86%).

C₅H₁₅NP₂S₂ (215.3) Ber. C 27.89 H 7.02 N 6.50 Gef. C 28.18 H 7.02 N 6.60

Mol.-Gew. 218 (osmometr. in Benzol)

P,P'-Bis-(methylmercapto)-tetramethyl-diphosphornitrid-jodid (**4**)

a) 2.15 g (10.0 mMol) **2** in 60 ccm Methylenchlorid wurden mit 1.42 g (10.0 mMol) *Methyljodid* versetzt und 24 Stdn. im Dunkeln bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach dem Einengen der gelblichen Lösung und Übersichten mit Äther kristallisierten große farblose Kristalle vom Schmp. 70–72°. Ausb. 2.93 g (82%).

$C_6H_{18}NP_2S_2J$ (357.1) Ber. C 20.17 H 5.04 N 3.95 Gef. C 20.35 H 4.94 N 4.04

Die Auswertung eines 1H -NMR-Spektrums ergab, daß die Reaktion nach 10 Min. zu 60% abgelaufen war.

b) 2.0 g (10.0 mMol) **1** in 80 ccm Methanol wurden zunächst mit 2.65 ccm 3.75 *m Natrium-methylat*, dann mit 2.85 g (20.0 mMol) *Methyljodid* versetzt. Das nach dem Eindampfen zurückbleibende trübe Öl war nach IR- und 1H -NMR-Spektrum identisch mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

P,P'-Bis-(methylmercapto)-tetramethyl-diphosphornitrid-tetraphenylborat: Das bei der vorstehenden Umsetzung als Öl angefallene *Jodid 4* wurde in wenig Methanol aufgenommen und mit einem Überschuß *Natriumtetraphenylborat* in Methanol versetzt. Es schieden sich farblose Kristalle vom Schmp. 194–196° (Zers. bei 222°) ab.

$C_6H_{18}NP_2S_2]C_{24}H_{20}B$ (549.5) Ber. C 65.56 H 6.97 N 2.55 Gef. C 65.39 H 6.93 N 2.76

S- und *S'*-Methyl-*P,P*-dimethyl-*P',P'*-diphenyl-dithio-imidodiphosphinat (**6** und **7**): 5.0 g (15.4 mMol) *Dimethyl-diphenyl-dithio-imidodiphosphinsäure (5)* in 30 ccm Tetrahydrofuran wurden langsam mit einem geringen Überschuß ätherischer *Diazomethan*-Lösung versetzt. Nach beendeter Stickstoffentwicklung wurde die Lösung eingedampft. Aus dem öligen Rückstand kristallisierten kleine sechseckige Tafeln vom Schmp. 77–79°. Ausb. 3.1 g (59%) **6**.

$C_{15}H_{19}NP_2S_2$ (339.4) Ber. C 53.08 H 5.64 N 4.31 Gef. C 52.23 H 5.73 N 3.82

Mol.-Gew. 340 (osmometr. in $CHCl_3$)

Das ölige Filtrat (2.0 g, 35%) bestand nach Auskunft des ^{31}P - und 1H -NMR-Spektrums aus einem Gemisch von **6** und **7** im Verhältnis 1 : 3.

Bis-(methylmercapto)-*P,P*-dimethyl-*P',P'*-diphenyl-diphosphornitrid-jodid (**9**)

a) 1.55 g (4.55 mMol) **6** und 640 mg (4.5 mMol) *Methyljodid* wurden 2 Tage bei Raumtemperatur im Dunkeln stehengelassen. Gelbliche Kristalle vom Schmp. 108–110° hatten sich abgeschieden. Ausb. 2.1 g (96%).

$C_{16}H_{22}NP_2S_2J$ (481.4) Ber. C 39.92 H 4.60 N 2.91 Gef. C 40.04 H 4.83 N 2.74

b) 1.5 g (4.5 mMol) des öligen aus **6** und **7** bestehenden Produktes der Umsetzung **5** + CH_2N_2 wurden mit 1 ccm *Methyljodid* versetzt. Sofort begannen sich gelbliche Kristalle abzuschneiden, die nach 20 Min. abgesaugt wurden. Ausb. 1.7 g (90%). Das IR-Spektrum war identisch mit dem des aus a) gewonnenen Produktes.

c) 300 mg (0.87 mMol) $Na[Ph_2P(S)NP(S)(CH_3)_2] \cdot CH_3OH^5$, suspendiert in 20 ccm Methylenchlorid, wurden mit 1.35 g (0.95 mMol) *Methyljodid* 3 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden das NaJ abgetrennt, das Filtrat eingedampft und daraus 400 mg (95%) gelbliche Kristalle isoliert. Ihr IR-Spektrum ist identisch mit denen der Produkte aus a) und b).

[235/68]