

Gerhard Hägele*) und Wilhelm Kuchen

Zur Kenntnis der Organophosphorverbindungen, XII¹⁾

Über die Umsetzung von Thiophosphorylderivaten mit Grignard-Reagentien und die Gemischanalyse durch NMR-Doppelresonanztechniken²⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Düsseldorf

(Eingegangen am 16. April 1970)

Die Einwirkung von tert.-Butylmagnesiumchlorid auf $(\text{CH}_3)_n\text{P}(\text{S})\text{X}_{3-n}$ ($n = 0, 1, 2$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und die Reaktion von $\text{CH}_3\text{MgX}'$ ($\text{X}' = \text{Br}, \text{J}$) mit $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_n\text{P}(\text{S})\text{X}_{3-n}$ ($n = 1, 2$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) werden untersucht. Komplexe Reaktionsgemische lassen sich vorteilhaft mittels NMR-Doppelresonanztechniken analysieren, wie u. a. am Beispiel der Bildung von $\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})\text{J}$ gezeigt wird.

On the Knowledge of the Organo Phosphorus Compounds, XII¹⁾

The Reaction of Thiophosphoryl Derivatives with Grignard Reagents and the Analysis of the Mixtures by n. m. r. Double-Resonance Methods²⁾

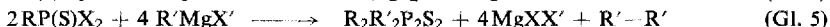
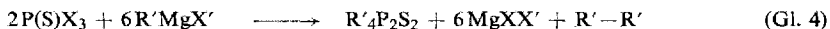
The reaction of $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$ with $(\text{CH}_3)_n\text{P}(\text{S})\text{X}_{3-n}$ ($n = 0, 1, 2$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) and of $\text{CH}_3\text{MgX}'$ ($\text{X}' = \text{Br}, \text{J}$) with $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_n\text{P}(\text{S})\text{X}_{3-n}$ ($n = 1, 2$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) is investigated. The complex mixtures obtained are favourably analysed by double-resonance methods as f. i. in the case of the formation of $\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})\text{J}$.

Thiophosphorylhalogenderivate des Typs $\text{R}_n\text{P}(\text{S})\text{X}_{3-n}$ ($\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$; $n = 0, 1, 2$; $\text{X} = \text{Halogen}$) können je nach Wahl der Reaktionsbedingungen und Art der Substituenten R bzw. R' durch Grignard-Reagentien $\text{R}'\text{-MgX}'$ ($\text{R}' = \text{Alkyl}$; $\text{X}' = \text{Halogen}$) in tertiäre Phosphinsulfide gemäß



übergeführt werden³⁾.

Unter bestimmten Bedingungen bilden sich jedoch in einer „anomal“ verlaufenden Grignard-Reaktion nach



*) Z. Zt. School of Chemical Sciences, University of East Anglia, Norwich, Norfolk, England.

¹⁾ XI. Mitteil.: *W. Kuchen und G. Hägele*, Chem. Ber. 103, 2274 (1970).

²⁾ Vorliegende Arbeit ist im wesentlichen ein Teil der Dissertation *G. Hägele*, Techn. Hochschule Aachen 1969.

³⁾ Vgl. Literaturzitate in Methoden der organischen Chemie, Houben-Weyl, Bd. 12, 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963.

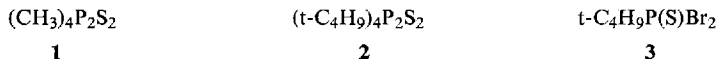
als Haupt- oder Nebenprodukte die Tetraalkyldiphosphindisulfide³⁾. Wir fanden bei entsprechenden Umsetzungen unter Verwendung von tert.-Butylthiophosphorylhalogeniden bzw. tert.-Butylmagnesiumchlorid einen beträchtlich abweichenden Reaktionsverlauf. Über die spezifischen Einflüsse der tert.-Butylgruppe auf Reaktionen nach Gl. (1)–(5) wird im folgenden berichtet.

I. Umsetzungen von Thiophosphorylhalogeniden mit Grignard-Reagentien

1. Umsetzungen von P(S)X₃ mit RMgX'

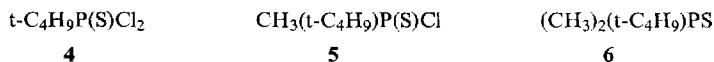
Während eine Reaktion von P(S)Cl₃ mit CH₃MgX' (X = Cl, Br, J) in hoher Ausbeute zu Tetramethyldiphosphindisulfid (**1**) führt³⁾, konnten wir bei analogen Umsetzungen mit t-C₄H₉MgCl kein Tetra-tert.-butyl-diphosphindisulfid (**2**) und auch nicht die Substitutionsstufen (t-C₄H₉)_nP(S)Cl_{3-n} (n = 1–3) in nennenswerten Mengen isolieren.

Umsetzungen von P(S)Br₃ mit t-C₄H₉MgCl führen zu einem komplexen Reaktionsgemisch, aus dem unter bestimmten Bedingungen tert.-Butylthiophosphoryldibromid (**3**) isoliert werden kann⁴⁾.

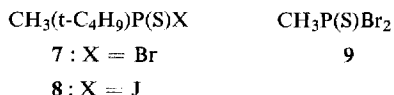


2. Umsetzungen von RP(S)X₂ mit R'MgX'

Methylthiophosphoryldihalogenide CH₃P(S)X₂ (X = Cl, Br) bilden mit Methyl-Grignard-Reagentien in guter Ausbeute das Disulfid **1**³⁾. tert.-Butylthiophosphoryldichlorid (**4**) hingegen reagiert nur sehr träge mit CH₃MgX' (X' = Br, J) unter Bildung geringer Mengen des asymmetrischen Methyl-tert.-butyl-thiophosphorylchlorids (**5**) sowie des Dimethyl-tert.-butyl-phosphinsulfids (**6**).



Im Gegensatz zum Chlorid **4** setzt sich die analoge Bromverbindung **3** jedoch mit Methylmagnesiumbromid in guter Ausbeute zum Methyl-tert.-butyl-thiophosphorylbromid (**7**) um⁴⁾. Verwendet man bei dieser Reaktion Methylmagnesiumjodid an Stelle des Bromids, so findet ein partieller Halogenaustausch statt. Man erhält dann ein Reaktionsgemisch, in dem kernresonanzspektroskopisch neben **7** und unveränderter Ausgangsverbindung **3** das Methyl-tert.-butyl-thiophosphoryljodid (**8**) nachgewiesen werden kann. **8**, ein weiterer Vertreter der bisher kaum untersuchten Stoffklasse der Organothiophosphoryljodide, ist im Gegensatz zum farblosen (CF₃)₂P(S)J⁵⁾ intensiv gelb.



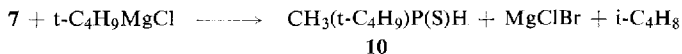
⁴⁾ X. Mittel.: *W. Kuchen* und *G. Hägele*, *Chem. Ber.* **103**, 2114 (1970).

⁵⁾ ^{a)} *R. C. Dobbie*, *L. F. Doty* und *R. G. Cavell*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 2015 (1968);

^{b)} *K. Gosling* und *A. B. Burg*, *ebenda* **90**, 2011 (1968).

Bei der Umsetzung von $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Br}_2$ (**9**) mit tert.-Butylmagnesiumchlorid resultierte ein komplexes Reaktionsgemisch der Komponenten $\text{CH}_3(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}$ (**7**), SH , H , OH), die als solche oder in Form der Derivate mit $\text{X} = \text{SNH}_2(\text{CH}_3)_2$; $\text{ONH}_2(\text{CH}_3)_2$; $\text{SNi}_{1/2}$ isoliert bzw. identifiziert wurden. Ohne vorherige physikalische oder chemische Trennung des Reaktionsgemisches gelang es uns fernerhin, diese Komponenten durch INDOR-Technik und andere kernresonanzspektroskopische Methoden zu identifizieren⁶⁾.

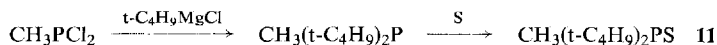
Interessant ist hier das Auftreten von Methyl-tert.-butyl-phosphinsulfid (**10**). Möglicherweise entsteht diese Verbindung durch eine Dehalogenierung nach



Isobuten konnte nämlich als gasförmiges Reaktionsprodukt dieser Umsetzung isoliert und IR-spektroskopisch identifiziert werden. Eine analoge Dehalogenierung dürfte auch bei der Bildung von $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{PH}$ ⁷⁾ und $\text{CH}_3(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{PH}$ ¹⁾ aufgetreten sein.

3. Umsetzungen von $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{X}$ mit $\text{R}'\text{MgX}'$

Dimethylthiophosphorylhalogenide des Typs $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br) bilden mit Methyl-Grignard-Halogeniden das tertiäre Phosphinsulfid $(\text{CH}_3)_3\text{PS}$ ³⁾. Kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen zufolge setzt sich $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Br}$ auch mit $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$ zu dem bereits vorhin erwähnten **6** um. Letzteres konnten wir jedoch nicht aus dem reaktionsträgeren **7** und CH_3MgBr erhalten. Nach unseren Befunden lassen sich die analogen Di-tert.-butyl-thiophosphorylhalogenide $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{S})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br) nicht mit $\text{CH}_3\text{MgX}'$ ($\text{X}' = \text{Br}$, J) zum Methyl-di-tert.-butyl-phosphinsulfid (**11**) umsetzen; denn bei entsprechenden Versuchen wurde nahezu das gesamte in die Reaktion eingesetzte Thiophosphorylhalogenid unverändert zurückgewonnen. **11** kann jedoch, wie wir fanden, neben **5** und geringen Mengen $\text{CH}_3(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})\text{SH}$ nach folgendem Reaktionsschema erhalten werden¹⁾:



Aus den unter 1.–3. beschriebenen Umsetzungsergebnissen wird eine starke Behinderung der Reaktivität der tert.-butylsubstituierten Thiophosphorylhalogenide bzw. des tert.-Butylmagnesiumchlorids ersichtlich. Sicherlich spielt hierbei eine sterische Behinderung der $\text{S}_\text{N}2$ -Substitution eine Rolle, bei der das Phosphoratom einen Übergangszustand mit dsp^3 -Hybridisierung einnehmen muß. Keiner der beschriebenen Versuche führte z. B. zur Bildung der Tetraalkyldiphosphindisulfide $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{S})-\text{P}(\text{S})(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2$ (**2**) bzw. $\text{CH}_3(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})-\text{P}(\text{S})(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{CH}_3$.

Die Darstellung dieser Verbindungen könnte vielleicht durch Sulfurierung der zugrunde liegenden Diphosphine $\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2$ erfolgen⁸⁾. Wie andere⁹⁾ und eigene Versuche allerdings gezeigt haben, wird bei Umsetzungen von Tetra-tert.-butyl-diphosphin mit Schwefel die Bildung von $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{S})-\text{S}-\text{P}(\text{S})(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2$ bevorzugt.

⁶⁾ R. Kosfeld, G. Hägele und W. Kuchen, *Angew. Chem.* **80**, 794 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit* **7**, 814 (1968).

⁷⁾ H. Hoffmann und P. Schellenbeck, *Chem. Ber.* **100**, 692 (1967).

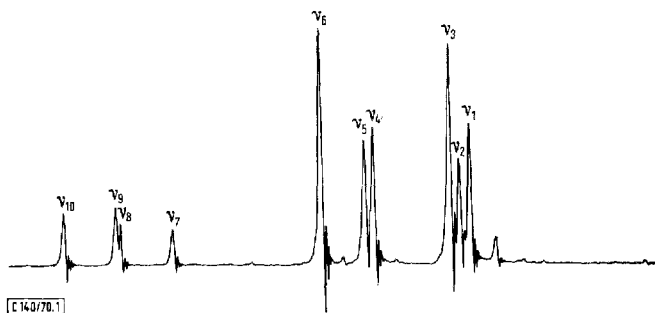
⁸⁾ W. Kuchen und H. Buchwald, *Chem. Ber.* **91**, 2871 (1958).

⁹⁾ K. Issleib und M. Hoffmann, *Chem. Ber.* **99**, 1320 (1966).

II. Die Analyse von Reaktionsgemischen mit Hilfe von NMR-Doppelresonanz-techniken

Wie bereits gezeigt⁶⁾, können im Falle phosphororganischer Verbindungen die einzelnen Komponenten eines Reaktionsgemisches durch Kombination von Einzel- und Doppelresonanzexperimenten (^1H - und $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -INDOR-bzw. Heterospinentkopplung) ohne vorherige Trennung weitgehend analysiert werden. Die Heterospinentkopplung z. B. kann zur Identifizierung aller Protonen dienen, die mit Phosphorkernen der Resonanzfrequenz ν_{P} bzw. mit Kernen eines Streubereichs von $\nu_{\text{P}} \pm \Delta\nu_{\text{P}}$ ($\Delta\nu_{\text{P}}$ abgeschätzt je nach Verbindungstyp ca. 100 Hz) koppeln. ν_{P} kann hier mit der Genauigkeit von ± 5 bis 10 Hz ermittelt werden. Die INDOR-Spektren hingegen sind spezifisch für jeden einzelnen Molekültyp, d. h. den verschiedenen Protonenresonanzfrequenzen wird nur die eine Phosphorresonanzfrequenz des koppelnden Kerns zugeordnet. Mit Hilfe der INDOR-Technik können also auch Verbindungen unterschieden werden, deren Werte für ν^{P} identisch oder nahezu gleich sind. Durch INDOR-Spektroskopie wird überdies ν_{P} mit der Genauigkeit ± 0.1 Hz und mit der Empfindlichkeit der Protonenresonanzspektroskopie zugänglich.

Diese Methodik der Gemischanalyse hat sich bei unseren Arbeiten gut bewährt. Im Versuchsteil sind daher die Ergebnisse aufgeführt, die mit ihr bei der Analyse des komplexen Reaktionsgemisches aus $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Br}_2$ (9) und $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$ erhalten wurden. Nachstehend möchten wir sie außerdem an Hand von Spektren erläutern,



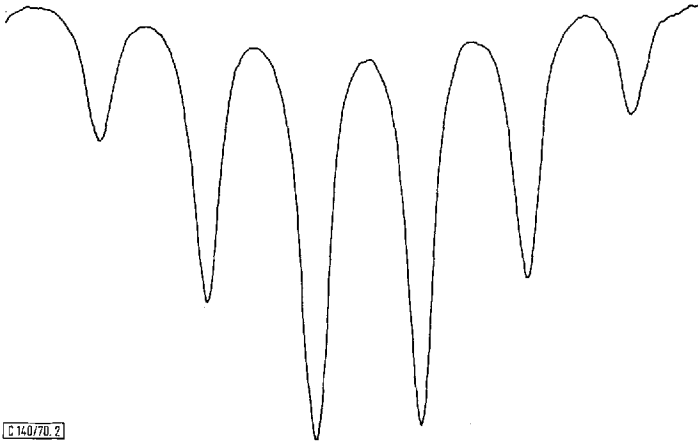
Abbild. 1. Protonenresonanzspektrn (60 MHz) des Reaktionsgemisches enthaltend $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{S})\text{Br}_2$ (3), $\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})\text{Br}$ (7), $\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})\text{J}$ (8)

Tab. 1. Ergebnisse der Heterospinentkopplungsexperimente. Alle Frequenzangaben ν_{H} beziehen sich auf ν_{H} von $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 0$ bzw. TMS = -319 Hz. ν_{P} ist auf einen virtuellen Standard bezogen mit ν_{P} von $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P} = 7195$ Hz

^1H	$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ $\nu_{\text{P}} = 5859$ Hz (3)	$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ $\nu_{\text{P}} = 6389$ Hz (7)	$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ $\nu_{\text{P}} = 5626$ Hz (8)
ν_{10} — 161.3	— 161.3	— 161.3	
ν_9 — 173.0	— 172.8	— 172.8	
ν_8 — 173.7	— 173.7		$\nu_{9,10} = -167.4$ Hz
ν_7 — 185.4	— 185.3		— 173.6
ν_6 — 218.3		— 218.3	— 185.3
ν_5 — 228.3	— 228.3		— 218.5
ν_4 — 230.1	— 230.3		— 228.3
ν_3 — 246.7		— 230.2	
ν_2 — 249.2	— 249.1	— 246.7	— 246.7
ν_1 — 251.6	— 251.6	— 251.5	— 247.2
			$\nu_{1,4} = -240.7$ Hz

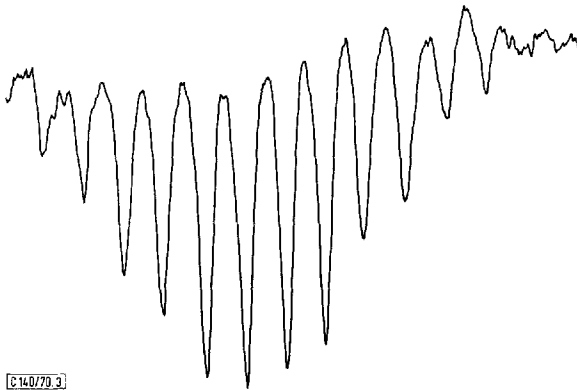
$\nu_{7,8} = -179.4$ Hz
 $\nu_{3,6} = -232.5$ Hz
 $\nu_{2,5} = -238.6$ Hz

die wir bei der Untersuchung der Umsetzungsprodukte von $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{P(S)Br}_2$ (**3**) mit CH_3MgI erhielten. Wie erwähnt, resultiert im letzteren Falle $\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P(S)Br}$ (**7**) sowie infolge partiellen Halogenaustausches das entsprechende Jodid **8** im Gemisch mit unverändertem Ausgangsmaterial **3**.



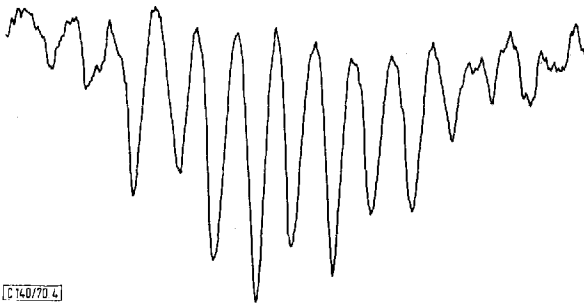
160/70.2

Abbild. 2. INDOR-Spektrum zu ν_6 : $\nu_P = 5827$ Hz (**3**); 20 Hz/cm



160/70.3

Abbild. 3. INDOR-Spektrum zu ν_{10} : $\nu_P = 6342$ Hz (**7**); 20 Hz/cm



160/70.4

Abbild. 4. INDOR-Spektrum zu ν_7 : $\nu_P = 5602$ Hz (**8**); 20 Hz/cm

Tab. 2. Spektrale Parameter der Komponenten A, B und C. δ_H bezogen auf TMS = 0, δ_P auf 85proz. H_3PO_4 = 0 bzw. auf δ_P von $(CH_3O)_3P$ = 140.4 ppm¹⁰⁾

	$ ^2J_{PH} $ [Hz]	$ ^3J_{PH} $ [Hz]	δ_{PCH_3} [ppm]	δ_{C-CH_3} [ppm]	δ_P INDOR [ppm]	δ_P Entkopplung [ppm]
A (3):	—	28.4	—	1.44	84.1	85.6
B (7):	11.7	20.9	2.53	1.34	105.3	107.2
C (8):	11.7	21.6	2.33	1.30	74.8	76

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

Beschreibung der Versuche

Es gelten die gleichen Vorbemerkungen, die in einer früheren Mitteilung dieser Reihe gemacht wurden⁴⁾.

Bei $^1H\{^{31}P\}$ -Entkopplungsexperimenten wurde mit Nf-Hilfsmodulationen von 30–70 Hz/0.6–1.6 Vpp/Sinus, erzeugt durch einen Nf-Generator 3300 A der Firma Hewlett-Packard, gearbeitet. Die Kernresonanzspektren wurden mit dem HX 60-Spektrometer der Firma Bruker-Spectrospin aufgenommen. Die Frequenzgenauigkeiten betragen ± 0.1 Hz.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß die chemischen Verschiebungen δ_H bzw. δ_P in Richtung der höheren Frequenzen bzw. tieferen Felder mit positiven Vorzeichen versehen sind.

Dimethyl-tert.-butyl-phosphinsulfid, $(CH_3)_2(t-C_4H_9)PS$ (6): Zu 21 g (0.11 Mol) *t-C_4H_9P(S)-Cl_2* (4) in 100 ccm Äther werden bei ca. 0° innerhalb von 1.5 Stdn. 0.258 Mol CH_3MgJ in 100 ccm Äther gegeben. Nach 1stdg. Erwärmen zum Rückfluß wird hydrolysiert und die ätherische Phase nach Trocknen mit Na_2SO_4 eingeeengt. Der Rückstand wird aus Ligroin (30–50°) ausgefrenen und die hierbei anfallende Substanz durch Sublimation in 3 annähernd gleich große Fraktionen zerlegt. 4.5 g des schwerstsublimierenden Anteiles (Schmp. 184–187°) werden mit 5.6 g KOH, 40 g H_2O , 30 ccm Dioxan und 10 ccm Methanol 7 Stdn. erhitzt. Nach Extraktion mit insgesamt 150 ccm $CHCl_3$ wird die organische Phase eingeeengt und der Rückstand erneut sublimiert. Ausb. 1 g, Schmp. 203°, farblose Kristalle.

$C_6H_{15}PS$ (150.2) Ber. C 47.97 H 10.07 P 20.62 Gef. C 47.91 H 10.31 P 20.54

NMR ($CDCl_3$): $\delta_H(PCH_3)$ = 1.67 ppm, $|^2J_{PH}|$ = 11.5 Hz; $\delta_H[PC(CH_3)_3]$ = 1.26 ppm, $|^3J_{PH}|$ = 16.7 Hz; δ_P = 53.3 ppm (Entkopplung CH_2Cl_2).

IR (KBr): 1473 st, 1468 st, 1455 ss, 1415 st–sst, 1392 ss, 1362 st, 1299 st, 1285 st, 1201 m–st, 1170 s, 1013 st, 950 sst, 940 sst, 915 sst, 859 st, 845 st, 813 st, 742 sst, 727 sst, 628 st, 545/cm st.

Umsetzung von t-C_4H_9P(S)Br_2 (3) mit CH_3MgJ : 50 g (0.18 Mol) 3 in 50 ccm Äther werden bei 0° mit 200 ccm einer 2 m Lösung von CH_3MgJ in Äther tropfenweise versetzt. Hierbei scheidet sich ein farbloser Niederschlag ab, und es bildet sich eine klare, farblose ätherische Phase, die sich anschließend nach 15 Min. Erhitzen auf Rückflußtemperatur intensiv gelb färbt. Letztere wird aus 300 ccm Ligroin (30–50°) und 20 ccm Äthanol ausgefrenen. Der hierbei anfallende gelbe Festkörper wird abgesaugt und zweimal i. Vak. sublimiert. Das Sublimat ist eine gelbe, campherartig riechende Substanz von wachsartiger Konsistenz, die beim Erhitzen Jod abspaltet und ca. 21% Jod und 33% Brom enthält. Die Zusammensetzung dieses Produktes wurde kernresonanzspektroskopisch ermittelt (vgl. Tab. 1 und 2 bzw. Abbild. 1–4).

Umsetzung von CH_3P(S)Br_2 (9) mit *t-C_4H_9MgCl*

a) *Beschreibung der Umsetzung*: 1.76 Mol *t-C_4H_9MgCl* in 660 ccm ätherischer Lösung werden bei 0–5° innerhalb 8 Stdn. tropfenweise mit 103 g (0.433 Mol) $CH_3P(S)Br_2$ (9)

¹⁰⁾ Topics in Phosphorus Chemistry, Bd. 5, Interscience Publ., New York 1967.

in 250 ccm absol. Äther versetzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur belassen, sodann während einer Stde. auf Rückflußtemperatur erwärmt und das ausgefallene Magnesiumhalogenid abgesaugt. Die klare ätherische Lösung entwickelt bei Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure ein Gasgemisch, dessen Hauptkomponenten $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ und $i\text{-C}_4\text{H}_8$ IR-spektroskopisch identifiziert werden konnten.

Nach Abtrennung der ätherischen Phase des Hydrolysats wird die wäßr. Phase mehrfach mit insgesamt 500 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen ergeben nach Trocknen über Na_2SO_4 und Einengen über eine Füllkörperkolonne (70 cm) ein gelbes Öl, das sich teilweise, unter Abscheidung farbloser Kristalle, verfestigt. Lösen in Ligroin ($30\text{--}50^\circ$) und Ausfrieren durch Kühlen mit flüssigem Stickstoff führt zu farblosen Kristallen, die abgesaugt, i. Vak. getrocknet und sublimiert werden. Durch Wiederholen dieses Prozesses nach Einengen der Mutterlauge, können weitere vier Festkörperfraktionen (insgesamt also Fraktion I–V) isoliert werden. Die hiernach zurückbleibende Lösung von in Ligroin leicht löslichen Verbindungen wird über eine Füllkörperkolonne (70 cm) eingeeengt und der Rückstand anschließend mehrfach i. Vak. fraktioniert, so daß schließlich zwei Fraktionen (VI und VII) bei $91^\circ/0.08$ Torr bzw. $109\text{--}114^\circ/0.15\text{--}0.24$ Torr als farblose, viskose Öle erhalten werden.

Insgesamt resultieren folgende Fraktionen:

	I	II	III	IV	V	VI	VII
[g]	1.22	8.23	3.47	1.32	8.00	5.00	8.83

Fraktionen I–V sind fest, VI und VII flüssig.

b) *NMR-spektroskopische Analyse des Reaktionsgemisches*: Detaillierte spektroskopische Daten sind in I. c.²⁾ aufgeführt. Die Ergebnisse der kernresonanzspektroskopischen Analyse der Fraktionen I–VII sind nachstehend tabellarisch wiedergegeben.

Tab. 3. Quantitative Zusammensetzung der Fraktionen I–IV, Angaben abgerundet in Mol-%

	Fraktion			
	I	II	III	IV
$\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P(S)Br}$ (7)	10.1	14.9	23.8	12.7
$\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P(S)SH}$	51.4	49.7	25.7	51.6
$\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P(S)H}$ (10)	27.0	30.0	38.4	27.5
Unbekannt *)	11.4	3.9	12.2	9.6

*) Unbekannte Verbindung mit $\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}$ -Struktureinheit.

Tab. 4. Kernresonanzspektroskopischer Nachweis der Säure $\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P(S)OH}$ ¹⁾ in Fraktion VI und VII

Fraktion	δ_{H}	$\{^2J_{\text{PH}}\}$	δ_{H}	$\{^3J_{\text{PH}}\}$	δ_{H}
	(PCH_3) (ppm)	(Hz)	[$\text{PC}(\text{CH}_3)_3$] (ppm)	(Hz)	P(S)OH (ppm)
VI	1.93	11.8	1.25	17.8	7.2
VII	1.75	12.5	1.23	17.2	10.0
*)	1.83	12.3	1.25	17.3	7.4

*) Daten der Reinsubstanz.

c) Chemische Trennung der Reaktionsprodukte

Dimethylammonium-methyl-tert.-butyl-dithiophosphinat, $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2][\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}(S)S]$: 14.2 g der Fraktionen I–IV und 8.0 g der Fraktion V werden jeweils in 100 ccm Äther/Ligroin (30–50°), Mischungsverhältnis 1:1, gelöst. Nach dem Einleiten von gasförmigem Dimethylamin erhält man 5.7 g bzw. 3.0 g farblose Kristalle, die zusammen aus Aceton umkristallisiert 5.5 g farblose Nadeln, Schmp. 136.5°, geben.

$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2[\text{C}_5\text{H}_{12}\text{PS}_2$ (213.3) Ber. P 15.38 S 30.06 N 6.57 Gef. P 15.35 S 29.83 N 6.54

NMR ($\text{C}_3\text{D}_6\text{O}/\text{CDCl}_3$): $\delta_{\text{H}}(\text{PCH}_3) = 1.28$ ppm, $|^2J_{\text{PH}}| = 17.0$ Hz; $\delta_{\text{H}}[\text{PC}(\text{CH}_3)_3] = 1.83$ ppm, $|^3J_{\text{PH}}| = 11.5$ Hz; $\delta_{\text{H}}(\text{NH}_2) = 2.12$ ppm; $\delta_{\text{H}}[\text{N}(\text{CH}_3)_2] = 2.85$ ppm; $\delta_{\text{P}} = 80.3$ ppm (Entkopplung, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$).

IR (KBr): 1485 m, 1472 st, 1458 st, 1417 m, 1407 m, 1385 m, 1362 st, 1355 st, 1291 st, 1255 m, 1235 s, 1193 s, 1075 s, 1026 st, 1013 st, 942 m, 937 m, 895 sst, 888 sst, 883 sst, 810 st, 737 sst, 620 sst, 610/cm stt.

Methyl-tert.-butyl-dithiophosphinsäure, $\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}(S)\text{SH}$: 2.45 g $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2][\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}(S)S]$ in 20 ccm Wasser werden mit 10 ccm konz. Salzsäure versetzt und mehrmals mit insgesamt 250 ccm Äther ausgeschüttelt. Die getrocknete Ätherphase wird eingeeengt und der feste Rückstand zweimal i. Vak. sublimiert. Ausb. 1.8 g (88.3%) farblose Kristalle, Schmp. 220.5°.

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{PS}_2$ (168.2) Ber. P 18.84 Gef. P 18.51 Säureäquivalent 171.0

NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$): $\delta_{\text{H}}(\text{PCH}_3) = 2.03$ ppm, $|^2J_{\text{PH}}| = 12.0$ Hz; $\delta_{\text{H}}[\text{PC}(\text{CH}_3)_3] = 1.31$ ppm, $|^3J_{\text{PH}}| = 19.5$ Hz; $\delta_{\text{H}}[\text{P}(S)\text{SH}] = 2.58$ ppm; $\delta_{\text{P}} = 83.0$ ppm (Entkopplung, CH_2Cl_2).

IR (KBr): 1465 m, 1453 st, 1400 m, 1387 m, 1360 st, 1287 st, 1190 m, 1012 m, 940 m, 890 sst, 807 m, 735 st, 645 sst, 579 sst, 840/cm stt.

Methyl-tert.-butyl-phosphinsulfid, $\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}(S)\text{H}$: Nach Abtrennung von $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2][\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}(S)S]$ aus Fraktion V wird die klare Lösung eingeeengt, der Rückstand in Ligroin aufgenommen. Beim Abkühlen in flüssigem Stickstoff fallen farblose Kristalle aus, die i. Vak. sublimiert werden. Ausb. 1.0 g, Schmp. 71°.

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{PS}$ (136.2) Ber. P 22.68 S 23.54 Gef. P 22.57 S 22.65

NMR (CDCl_3): $\delta_{\text{H}}(\text{PCH}_3) = 1.68$ ppm, $|^2J_{\text{PH}}| = 13.4$ Hz; $\delta_{\text{H}}[\text{PC}(\text{CH}_3)_3] = 1.26$ ppm, $|^3J_{\text{PH}}| = 18.5$ Hz; $\delta_{\text{H}}(\text{PH}) = 6.10$ ppm, $|^1J_{\text{PH}}| = 427$ Hz; $|^5J_{\text{HH}}| = 4.6$ Hz; $\delta_{\text{P}} = 35.7$ ppm (Entkopplung, im Reaktionsgemisch).

IR (KBr): 2315 m, 1475 st, 1463 st, 1411 m, 1395 m, 1365 st, 1290 st, 1200 m, 1135 ss, 1030 st, 992 st, 940 st, 925 sst, 883 m, 853 s, 811 m, 791 m, 757 s–m, 740 st, 645 sst, 570 m, 460/cm s.

O-Dimethylammonium-methyl-tert.-butyl-monothiophosphinat, $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2][\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}(S)\text{O}]$: In eine Lösung von 5 g der Fraktion VII in 50 ccm Äther wird unter Wasserkühlung und Rühren gasförmiges Dimethylamin eingeleitet. Der farblose, kristalline Niederschlag wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausb. 0.7 g. Die Struktur der Verbindung wird durch folgende IR- und Kernresonanzdaten bekräftigt:

NMR (D_2O): $\delta_{\text{H}}(\text{PCH}_3) = 1.58$ ppm, $|^2J_{\text{PH}}| = 11.5$ Hz; $\delta_{\text{H}}[\text{PC}(\text{CH}_3)_3] = 1.13$ ppm, $|^3J_{\text{PH}}| = 16.5$ Hz; $\delta_{\text{H}}[\text{N}(\text{CH}_3)_2] = 2.73$ ppm.

IR (KBr): 1482 m, 1475 m, 1465 m, 1415 s, 1391 s, 1364 s–m, 1358 s–m, 1284 m, 1255 ss, 1233 ss, 1055–1030 sst, 930 s, 875 st, 817 m, 737 sst, 630 sst, 561 m, 440 m, 410 s–m, 370/cm s.

Bis-(methyl-tert.-butyl-dithiophosphinato)-nickel(II), $[\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}(S)S]_2\text{Ni}$: 1.90 g (8.9 mMol) $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2][\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}(S)S]$ in 10 ccm Wasser werden mit 2.50 g (8.9 mMol)

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ in 10 ccm Wasser versetzt. Der fahlviolette Niederschlag wird abgesaugt und aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Blauviolette Nadeln, Schmp. 254° . Ausb. 1.46 g (83.5%, bez. auf das Dimethylammoniumsalz).

$NiC_{10}H_{24}PS_2$ (393.2) Ber. Ni 14.93 S 32.62

Gef. Ni 14.80 S 32.79 Mol.-Gew. 389 (osmometr. in Chloroform)

NMR ($CDCl_3$): $\delta_H(PCH_3) = 1.93$ ppm, $|^2J_{PH}| = 11.5$ Hz; $\delta_H[PC(CH_3)_3] = 1.31$ ppm, $|^3J_{PH}| = 19.0$ Hz; $\delta_P = 108.7$ ppm (Entkopplung, CH_2Cl_2).

IR (KBr): 1478 m, 1460 st, 1453 m, 1393 s, 1361 st, 1281 st, 1190 m, 1010 s, 1005 s, 937 s, 874 sst, 863 st, 803 m, 748 sst, 620 st, 608 st, 511 m, 435 s, 400 s, 338 s, 340 st, 305/cm st.

[140/70]