

Darstellung und Reaktionen silylierter Iminodiphosphane¹⁾

Rolf Appel* und Roland Milker

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
D-5300 Bonn, Max-Planck-Straße 1

Eingegangen am 18. März 1974

Silylierte Iminodiphosphane $R_2[(CH_3)_3SiN-]P-PR_2$ (**2a-d**) und $R_2[(CH_3)_3SiN-]P-PR_2[-NSi(CH_3)_3]$ (**3a-d**) werden durch Umsetzung der betreffenden Diphosphane mit Trimethylsilylazid dargestellt. Die Monoiminodiphosphane reagieren mit Schwefel zu den Mono-sulfiden **4a-c**, bei deren Hydrolyse Ammoniumsalze der Dialkylphosphinsäuren **5a-c** und Dialkylphosphinsulfide **6a-c** entstehen. Die Hydrolyse von **3a-c** liefert hauptsächlich die Spaltprodukte **5a-c**, Diphosphandioxide können dabei nur in geringer Menge massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Durch Chlorwasserstoff wird die P-P-Bindung der Iminodiphosphane ebenfalls gespalten. Die Identifizierung und Charakterisierung der dargestellten Verbindungen erfolgte vor allem durch ¹H- und ³¹P-NMR-Spektroskopie.

Synthesis and Reactions of Silylated Iminodiphosphanes¹⁾

Silylated iminodiphosphanes $R_2[(CH_3)_3SiN-]P-PR_2$ (**2a-d**) and $R_2[(CH_3)_3SiN-]P-PR_2[-NSi(CH_3)_3]$ (**3a-d**) are obtained by reaction of the corresponding diphosphanes with silyl azide. The monoiminodiphosphanes react with sulfur to form the monosulfides **4a-c**; hydrolysis of the latter gives the ammonium salts of the dialkylphosphinic acids **5a-c** and dialkylphosphine sulfides **6a-c**. The hydrolysis of **3a-c** yields mainly the decomposition products **5a-c**; diphosphane dioxides are shown by mass spectrometric methods to be present only in small amounts. The P-P bond of the iminodiphosphanes is also cleaved by treatment with hydrogen chloride. The identification and characterisation of the resulting compounds was generally effected by ¹H and ³¹P n.m.r. spectroscopic methods.

Vorangegangene Versuche, Imino-Verbindungen der Diphosphane nach der CCl₄-Methode über die Dreikomponentenreaktion Diphosphan/Tetrachlorkohlenstoff/Amin zu gewinnen, hatten nicht zum Ziel geführt, da hierbei stets eine Spaltung der P-P-Bindung durch CCl₄ eintritt²⁾. Die glatte, mit praktisch quantitativer Ausbeute verlaufende Synthese von trimethylsilylierten Alkylbis(iminophosphoranen)³⁾ durch Umsetzung von Bisphosphanen mit Trimethylsilylazid veranlaßte uns, diese Reaktion jetzt auf Diphosphane auszudehnen und die Darstellung der Iminodiphosphane auf diesem Wege zu versuchen.

Wir fanden, daß Trimethylsilylazid mit den Tetraalkyldiphosphanen **1a-d** beim Erwärmen in Substanz unter N₂-Entwicklung je nach dem Molverhältnis des zugeetzten Silylazids zu den Mono- bzw. Diiminodiphosphanen **2a-d** bzw. **3a-d**

¹⁾ 54. Mitteil. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; 53. Mitteil.: Literaturzitat 3).

²⁾ R. Appel und R. Milker, in Vorbereitung.

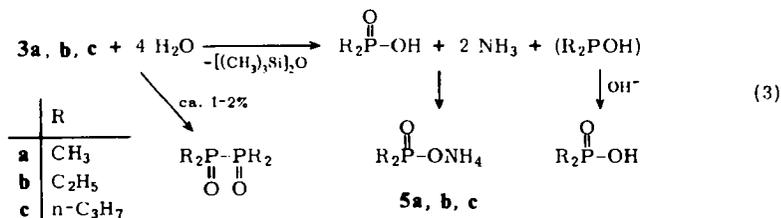
³⁾ R. Appel und I. Ruppert, Z. Anorg. Allg. Chem. (1974), im Druck.

Hydrolyse der Diiminodiphosphane 3a, b und c

Die Hydrolyse von **3a**–**c** verläuft so langsam, daß sie sich mit Hilfe der ^{31}P -Kernresonanz gut verfolgen läßt. Mit größer werdendem Alkylrest nimmt die Hydrolysegeschwindigkeit deutlich ab. So werden **3b** und **c**, gelöst in CH_3CN , nach halb-stündiger Einwirkung von Wasser bei Raumtemp. unverändert wieder zurückgewonnen.

Da Iminophosphorane⁶⁾ von Wasser glatt zu Phosphinoxiden und NH_3 hydrolysiert werden, war bei ausreichender Stabilität der P–P-Bindung bei den Diiminodiphosphanen mit der Bildung der zum Teil noch unbekanntenen Diphosphandioxide zu rechnen.

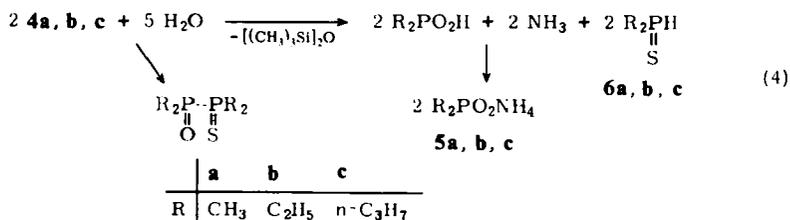
Experimentell ließ sich diese Erwartung allerdings nicht bestätigen. Statt dessen wurden lediglich Spaltprodukte isoliert, Diphosphandioxide waren neben den Phosphinsäuren nur in Spuren massenspektrometrisch nachweisbar.



Dieser Befund unterstreicht die hydrolytische Empfindlichkeit der P–P-Bindung. Hinweise, daß sich die im Verlauf der Hydrolyse primär zu erwartenden Diaminodiphosphonium(2⁺)-hydroxide, $\text{R}_2(\text{NH}_2)\text{P}=\text{PR}_2(\text{NH}_2)]^{2+}(\text{OH})_2$ würden isolieren lassen, ergaben sich nicht. Angesichts der vergeblichen Versuche zur Darstellung von Monoaminodiphosphonium(1⁺)-Salzen ist das nicht überraschend, da diese erheblich stabiler sein sollten⁷⁾.

Hydrolyse der Monoiminodiphosphanmonosulfide 4a, b, c

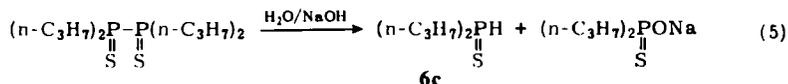
Die Hydrolyse der Iminodiphosphansulfide **4a, b, c** verläuft ganz überwiegend ebenfalls im Sinne einer Spaltungsreaktion gemäß Gl. (4). Lediglich die Massenspektren der Hydrolyseprodukte weisen darauf hin, daß hierbei auch in minimaler Konzentration das Diphosphanoxidsulfid entsteht.



⁶⁾ R. Appel und A. Hauss, *Angew. Chem.* **71**, 626 (1959).

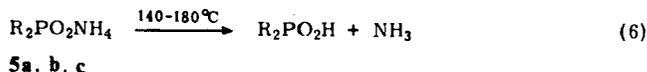
⁷⁾ E. Fluck, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 4, S. 325, Interscience, New York 1965.

Von den nach der Umsetzung mit Wasser isolierten Dialkylphosphinsulfiden sind **6a, b** bequemer nach einer Patentvorschrift⁸⁾ durch alkalische Hydrolyse der zugehörigen Diphosphandisulfide zugänglich. Das noch nicht beschriebene **6c** konnten wir ebenfalls nach dem dort angegebenen Verfahren herstellen:



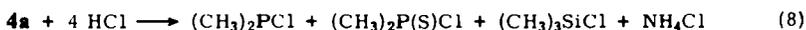
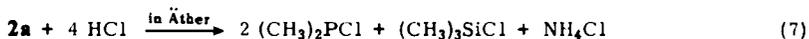
Im Gegensatz zu Tetramethyl- bzw. Tetraäthylidiphosphandisulfid, die nach 1 h quantitativ mit verdünnter 90°C heißer Natronlauge reagiert haben, waren nach dreitägiger Umsetzung von Tetrapropyldiphosphandisulfid mit NaOH erst 70% des Disulfids verbraucht.

Die bei allen Hydrolysen gebildeten Ammoniumsalze verlieren beim Erhitzen 1 mol NH₃ und gehen — im Gegensatz zu *i*-Bu₂PO₂NH₄, das unter NH₃- und H₂O-Abspaltung zum Imid, *i*-Bu₂P(O)NH(O)Pi-Bu₂, kondensiert⁹⁾ — in die freien Phosphinsäuren über.



Umsetzung von 1,1,2,2-Tetramethyl-1-(trimethylsilylimino)diphosphan (**2a**) und -diphosphansulfid (**4a**) mit Chlorwasserstoff

Die schon bei der Hydrolyse der Diiminodiphosphane beobachtete Labilität der P—P-Bindung zeigt sich auch bei der Umsetzung mit ätherischer Chlorwasserstofflösung. Wird HCl-Gas in der Kälte auf eine Lösung von **2a** bzw. **4a** in Äther geleitet, fällt sofort Ammoniumchlorid aus. Im ätherischen Filtrat kann ¹H-NMR-spektroskopisch Trimethylchlorsilan nachgewiesen werden. Die nach Abziehen des Äthers verbleibende Flüssigkeit erweist sich im Falle von **2a** als Chlordimethylphosphin und bei **4a** als ein 1:1-Gemisch aus Chlordimethylphosphin und Chlordimethylphosphinsulfid.



NMR-Untersuchungen

Die Kopplungsbilder der Iminodiphosphane seien am Beispiel von **2a**, **3a**, **4a** erläutert, die sehr gut aufgelöste ¹H-NMR-Spektren liefern.

¹H-NMR

Das Spektrum von **3a** zeigt ein 1:2:1-Triplett und ist damit im Gegensatz zum Tetramethyldiphosphandisulfid¹⁰⁾ überraschenderweise ebenso täuschend einfach wie das von Tetramethyldiphosphan¹¹⁾ (**1a**). Die mittlere Linie ist deutlich breiter als

⁸⁾ *Farbenfabriken Bayer AG* (Erf. R. Coelln und G. Schrader), D.B.P. 1,138,771 (31.Okt. 1962) [C.A. **58**, 12601 b (1963)].

⁹⁾ A. I. Razumov und N. G. Zabusova, Zh. Obshch. Khim. **32**, 2688 (1962) [C.A. **58**, 9119 (1963)].

¹⁰⁾ R. K. Harris und R. G. Hayter, Can. J. Chem. **42**, 2282 (1964).

¹¹⁾ H. G. Metzinger, Org. Magn. Res. **3**, 485 (1971).

die äußeren Linien, was darauf hinweist, daß die Methylgruppen nicht alle magnetisch äquivalent sind. Nur die Summe der beiden P,H-long range- und short range-Kopplungskonstanten kann bestimmt werden. Das Spektrum von **2a** (Abb.) besteht aus vier Dubletts, die in zwei Paare unterteilt werden können. Die mittleren beiden Linien fallen zu einer zusammen. Für **4a** gilt das gleiche, nur überlagern sich hier die mittleren 6 Linien zu 3 Linien. Zwei davon sind als Schulter erkennbar (Abb.).

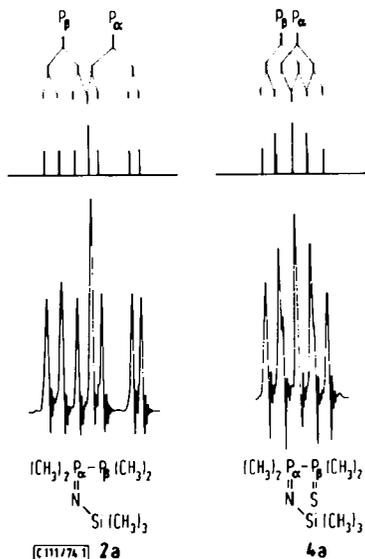


Abb. ^1H -NMR-Spektren von **2a** und **4a**

Tab. I. H,P-Kopplungskonstanten (Hz) von **1a**–**4a**. Chem. Verschiebungen s. Tab. 3 und 5

Nr.	Verbindung	$^2J_{\text{HP}^{\text{III}}}$	$^3J_{\text{HP}^{\text{III}}}$	$^2J_{\text{HP}^{\text{V}}}$	$^3J_{\text{HP}^{\text{V}}}$	Lit.
1a	$(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{P}(\text{CH}_3)_2$	$6.9 \pm 0.2^{\text{a}}$	$7.3 \pm 0.2^{\text{a}}$	—	—	10)
	$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{=S})-\text{P}(\text{=S})(\text{CH}_3)_2$	—	—	12.74 ^{a)}	7.26 ^{a)}	10)
				Summe		
3a	$(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{P}(\text{CH}_3)_2$	—	—	6.4		
	$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{=S})-\text{N}(\text{=S})\text{Si}(\text{CH}_3)_3$					
	$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{=S})-\text{P}(\text{=S})(\text{CH}_3)_2$	4.09	5.84	12.02	17.61	11)
2a	$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{=S})-\text{P}(\text{=S})(\text{CH}_3)_2$	3.8	5.8	11.8	15.5	
4a	$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{=S})-\text{P}(\text{=S})(\text{CH}_3)_2$	5.2	5.4	12	12.2	
	$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{=S})-\text{N}(\text{=S})\text{Si}(\text{CH}_3)_3$					

^{a)} Die Zuordnung ist unsicher, die Kopplungskonstanten können ausgetauscht werden.

Tab. 1 gibt die Zuordnung der Kopplungskonstanten wieder. Zum Vergleich sind auch Tetramethyldiphosphan, Tetramethyldiphosphanmonosulfid und Tetramethyldiphosphandisulfid aufgeführt. ${}^2J_{\text{HP}}$ bezieht sich auf die short range-Kopplung über zwei chemische Bindungen, ${}^3J_{\text{HP}}$ entsprechend über drei chemische Bindungen auf die long range-Kopplung.

${}^{31}\text{P-NMR}$

In Analogie zu anderen trivalent-pentavalent direkt verknüpften Phosphoratomen zeigen die Monoiminodiphosphane wegen der $\text{P}^{\text{V}}, \text{P}^{\text{III}}$ -Wechselwirkung die erwartete Signalmultiplizität in Form eines Doppeldoublets (dd). Auch die Kopplungskonstanten zeigen keine Besonderheiten und liegen in der üblichen Größenordnung. Die in den Monoiminodiphosphanmonosulfiden **4a, b, c** nur noch geringfügige magnetische Verschiedenheit der Phosphoratome dokumentiert sich in einer wesentlich kleineren Kopplungskonstanten $J_{\text{P}_1 \text{P}_2}$, die im Falle von **4c** kaum noch registrierbar ist. Diese extreme Verkleinerung der Kopplungskonstanten unterstreicht den erheblichen Einfluß der Winkelverhältnisse an den Alkylsubstituenten. Der vernachlässigbar kleine „Dacheffekt“ und die große Shiftdifferenz zwischen den beiden Signalgruppen sind als Hinweis für ein Spinsystem des Typs AMX_6 und nicht ABX_6 in den Verbindungen **2a, b, c** und **4a, b, c** zu werten. Die bei **2a** und **4a** ${}^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch gefundenen Spinaufspaltungsmuster können deswegen angenähert nach 1. Ordnung interpretiert werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* für die Förderung dieser Arbeit durch Sachbeihilfen.

Experimenteller Teil

Die Mikroanalysen führte das Laboratorium E. Pascher, Bonn, durch. Die nicht korr. Schmp. wurden mit dem Gerät der Fa. Büchi, Flawil/Schweiz, in ausgeheizten, unter Argon beschickten, abgeschmolzenen Kapillaren bestimmt.

IR-Spektren: Perkin-Elmer, Typ 325; KBr-Preßlinge bzw. in Chloroform (NaCl-Küvetten, Schichtdicke 0.136 mm). — ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian A 56/60, bei Feldsweep und externem Protonen-Lock; ${}^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren: Jeol, Typ C 60/HL, mit Synchron-Sweep-Protonen-Entkopplungseinrichtung und ebenfalls Feldsweep und externem Protonen-Hetero-Lock. Referenzsubstanzen: intern im Protonenbereich bei 60 MHz Tetramethylsilan, extern im Phosphorbereich bei 24 MHz 85proz. Phosphorsäure. Positive Vorzeichen gelten allgemein für Verschiebungen zu höheren Feldstärken, bezogen auf den jeweiligen Standard. — Massenspektren: Kombinierte GC-MS-Einheit der Fa. LKB Produkter, Typ 9000 S; die Massenspektren der silylierten Neutralverbindungen wurden im geheizten Direkteinlaßverfahren nach der Elektronenstoßmethode registriert.

Allgemeine Arbeitsbedingungen: Die extrem sauerstoffempfindlichen Tetraalkyldiphosphane und die hydrolyseanfälligen silylierten Iminodiphosphane bedingen die Verwendung feuchtigkeitsfreier, vakuumdichter Apparaturen aus Solidex-Glas. Diese werden vor Beginn der Umsetzungen mehrfach im Ölpumpenvakuum mit leuchtender Flamme ausgeheizt und jeweils mit nachgetrocknetem Argon belüftet. Die Reaktionsgefäße werden im Argon-Gegenstrom beschickt, flüssige Verbindungen mit Kunststoff-Injektionsspritzen dosiert. Die Lösungsmittel, einschließlich der zu spektroskopischen Untersuchungen verwendeten, werden nach gebräuchlichen Trocknungsverfahren absolutiert.

Ausgangsmaterialien: Die Diphosphane¹²⁾ Tetramethyl-, Tetraäthyl-, Tetrapropyl-, Tetra-butylidiphosphan und die spektroskopischen Vergleichspräparate $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_2\text{H}$ ¹³⁾, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_2\text{H}$ ¹⁴⁾, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{PO}_2\text{H}$ ¹⁴⁾ sowie $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{H}$ ⁸⁾, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{H}$ ⁸⁾, stellten wir nach Literaturangaben dar. $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{P}(\text{S})\text{H}$ wurde in analoger Weise⁸⁾ mit 50 % Ausbeute synthetisiert. $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$ ¹⁵⁾ wurde durch Entschwefelung von $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ mit Bu_3P gewonnen. Azidotrimethylsilan¹⁶⁾ wurde nach einem neueren Verfahren in Hexamethylphosphorsäure-triamid als Lösungsmittel synthetisiert. Alle übrigen Chemikalien sind Handelsware.

Allgemeine Arbeitsvorschriften

a) **Silylierte Monoiminodiphosphane 2a–d:** Die Mischung aus 0.1 mol (0.05 mol bei 2c,d) Diphosphan und 0.12 mol (0.06 mol bei 2c,d) Trimethylsilylazid wird bei 100°C Badtemp. ca. 2 h (ca. 10 h bei 2c,d) bis zur Beendigung der N_2 -Entwicklung gerührt. Die Umsetzung zu 2a wird in 25 ml Benzol durchgeführt, das nach beendeter Reaktion im Rotationsverdampfer abgezogen wird. Die resultierende Flüssigkeit wird über eine kurze Vigreux-Kolonnen sorgfältig fraktioniert, um eine möglichst gute Abtrennung vom Diiminodiphosphan zu erzielen. Für die Gewinnung von sauberem 2a reicht die Destillation in einer Kurzwegdestillationsapparatur aus.

b) **Silylierte Diiminodiphosphane 3:** Wie vorstehend beschrieben, werden 0.1 mol (0.05 mol bei 3c,d) Diphosphan mit 0.265 mol (0.13 mol bei 3c,d) Trimethylsilylazid umgesetzt. Zur Gewinnung reiner Substanzen wird über eine Kurzwegdestillationsapparatur destilliert.

3a erstarrt im Reaktionskolben nach Abkühlung zu einer kristallinen Masse, es kann durch Umkristallisation aus wenig absol. Acetonitril oder durch Sublimation (80°C/0.01 Torr) analysenrein erhalten werden. Die nadelartigen farblosen Kristalle lösen sich leicht in aprotischen Lösungsmitteln wie Äther, Methylenchlorid oder Benzol.

NMR-Spektroskopische und analytische Daten sowie Ausbeuten sind Tab. 3 und 2 zu entnehmen.

Tetramethyldiphosphan-monotrimethylsilylimid (2a): IR (CHCl_3): 2942 st, 2900 st, 2805 s, 2460 s, 1585 s (b), 1415 m, 1401 m (Sch), 1298 st, 1279 st, 1225 sst (b), 1000 s (b), 928 st, 918 st (Sch), 890 st, 878 st, 830 sst (b), 655 m, 642 m, 562 sch cm^{-1} .

Tetraäthylidiphosphan-monotrimethylsilylimid (2b): IR (CHCl_3): 2955 st, 2900 m, 2875 m, 2825 s (Sch), 2450 ss (b), 1455 m, 1410 m, 1378 m, 1300 st (b), 1270 st, 1225 sst (b), 1030 m (Sch), 1020 m, 1000 m (Sch), 906 m, 856 sst, 828 sst, 657 m, 622 s, 562 s cm^{-1} .

Tetrapropylidiphosphan-monotrimethylsilylimid (2c): IR (CHCl_3): 2960 sst, 2930 st, 2900 m, 2875 m, 1461 m, 1452 m, 1405 s, 1378 m, 1300 m (Sch), 1254 st, 1244 st (Sch), 1210 st (b), 1070 m, 1015 s, 905 s, 860 st, 830 st, 655 s cm^{-1} .

Tetramethyldiphosphan-bis(trimethylsilylimid) (3a): IR (CHCl_3): 2942 st, 2885 m (Sch), 2800 ss (Sch), 2465 s, 1580 s (b), 1435 s (Sch), 1415 m, 1400 m, 1305 st (Sch), 1290 st, 1278 st, 1225 sst (b), 1000 s (Sch), 929 m, 888 st, 856 st, 835 sst, 658 s, 637 m, 560 s (b) cm^{-1} .

Tetraäthylidiphosphan-bis(trimethylsilylimid) (3b): IR (CHCl_3): 2960 st (Sch), 2944 st, 2900 m (Sch), 2878 m, 1454 m, 1405 m, 1379 m, 1295 st, 1270 st (Sch), 1250 st (Sch), 1220 sst (b), 1035 m (Sch), 1017 m, 1000 m (Sch), 902 ss, 851 sst, 828 sst, 618 s cm^{-1} .

Tetrapropylidiphosphan-bis(trimethylsilylimid) (3c): IR (CHCl_3): 2960 st, 2930 st (Sch), 2900 m, 2875 m, 1462 m, 1453 m, 1404 s, 1378 m, 1305 st (b), 1280 st (Sch), 1258 st, 1240 st (Sch), 1210 st (b), 1080 m (Sch), 1070 m, 965 s, 860 st, 830 sst cm^{-1} .

¹²⁾ H. Niebergall und B. Langenfeld, Chem. Ber. **95**, 64 (1962).

¹³⁾ H. Reinhardt, D. Bianchi und D. Mölle, Chem. Ber. **90**, 1656 (1957).

¹⁴⁾ W. Kuchen, K. Strolenberg und H. Buchwald, Chem. Ber. **95**, 1703 (1962).

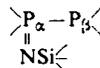
¹⁵⁾ H. E. Ulmer, L. C. D. Groenweghe und L. Maier, J. Inorg. Nucl. Chem. **20**, 82 (1961).

¹⁶⁾ S. S. Washburne und W. R. Peterson, J. Organomet. Chem. **33**, 153 (1971).

Tab. 2. Analytische Daten der Mono- und Diiminodiphosphate

	Sdp. (°C/Torr) Schmp. (°C)	Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse
2a	53/0.1	89	C ₇ H ₂₁ NP ₂ Si (209.3)	Ber. C 40.17 H 10.11 N 6.73 P 29.60 Si 13.42 Gef. C 40.08 H 9.92 N 6.86 P 29.53 Si 13.27
2b	78/0.1	72	C ₁₁ H ₂₉ NP ₂ Si (265.4)	Ber. C 49.78 H 11.01 N 5.27 P 23.34 Si 10.58 Gef. C 49.62 H 11.02 N 5.18 P 23.44 Si 10.54
2c	84/0.1	61	C ₁₃ H ₃₇ NP ₂ Si (321.5)	Ber. C 56.03 H 11.60 N 4.35 P 19.26 Si 8.73 Gef. C 55.85 H 11.61 N 4.28 P 19.21 Si 8.42
3a	98/0.1 61	93	C ₁₀ H ₃₀ N ₂ P ₂ Si ₂ (296.5)	Ber. C 40.51 H 10.20 N 9.44 P 20.89 Si 18.94 Gef. C 40.35 H 10.08 N 9.47 P 20.96 Si 18.32
3b	95/0.1 -2	88	C ₁₄ H ₃₈ N ₂ P ₂ Si ₂ (352.6)	Ber. C 47.69 H 10.86 N 7.94 P 17.56 Si 15.91 Gef. C 47.58 H 10.72 N 8.03 P 17.37 Si 15.82
3c	110/0.1	78	C ₁₈ H ₄₆ N ₂ P ₂ Si ₂ (408.7)	Ber. C 52.89 H 11.34 N 6.85 P 15.16 Si 13.74 Gef. C 52.81 H 11.24 N 6.62 P 15.27 Si 13.56
4a	71	95	C ₇ H ₂₁ NP ₂ SSi (241.4)	Ber. C 34.83 H 8.77 N 5.80 P 25.66 S 13.28 Si 11.63 Gef. C 34.78 H 8.62 N 5.69 P 25.69 S 13.14 Si 11.56
4b	Öl	90	C ₁₁ H ₂₉ NP ₂ SSi (297.5)	Ber. C 44.41 H 9.82 N 4.70 P 20.82 S 10.77 Si 9.44 Gef. C 44.02 H 9.80 N 4.58 P 20.72 S 10.51 Si 9.23
4c	Öl	90	C ₁₃ H ₃₇ NP ₂ SSi (353.6)	Ber. C 50.95 H 10.54 N 3.96 P 17.52 S 9.06 Si 7.94 Gef. C 50.71 H 10.38 N 3.65 P 17.41 S 8.96 Si 8.02

Tab. 3. Spektroskopische Daten der Mono- und Diiminodiphosphane



	$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ (ppm)	$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6H_6) δ (ppm)
2a	0.21 (s, CH_3Si) 1.2–1.8 (m, CH_3P)	P_α – 2.94 (d) P_β + 68 $J(\text{P}_\alpha\text{P}_\beta)$ 187 Hz
2b	0.29 (s, CH_3Si) 0.62–1.79 (m, $\text{C}_2\text{H}_5\text{P}$)	P_α – 16.9 (d) P_β + 41.1 (d) $J(\text{P}_\alpha\text{P}_\beta)$ 212 Hz
2c	0.24 (s, CH_3Si) 0.7–1.92 (m, $\text{C}_3\text{H}_7\text{P}$)	P_α – 13.3 (d) P_β + 50.2 (d) $J(\text{P}_\alpha\text{P}_\beta)$ 211 Hz
2d^{a)}		P_α – 21 (d) P_β + 43.1 (d) $J(\text{P}_\alpha\text{P}_\beta)$ 181 Hz
3a	0.11 (s, CH_3Si) 1.0–1.48 (m, CH_3P)	+ 4.0 (s)
3b	0.2 (s, CH_3Si) 0.61–1.88 (m, $\text{C}_2\text{H}_5\text{P}$)	– 5.9 (s)
3c	0.22 (s, CH_3Si) 0.7–1.92 (m, $\text{C}_3\text{H}_7\text{P}$)	– 2.5 (s)
3d^{a)}		-- 3.4 (s)

^{a)} Die Umsetzungsprodukte von Tetrabutylidiphosphan mit Trimethylsilylazid wurden nicht präparativ aufgearbeitet.

Massenspektren (70 eV, Probentemp.: Raumtemp., Ionenquellentemp. 270°C): Es werden nur die charakteristischen Fragment-Ionen mit einer relativen Intensität $\geq 5\%$, bezogen auf den Basispeak gleich 100% erfaßt, Isotopensignale sind nicht angegeben.

2a: $m/e = 209$ (8%, M^+), 194 (60%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 148 [57%, $(\text{CH}_3)_2\text{PNSi}(\text{CH}_3)_3$], 134 [95%, $(\text{CH}_3)_2\text{PSi}(\text{CH}_3)_3$], 88 (14%), 73 [100%, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

2b: $m/e = 265$ (3%, M^+), 250 (17%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 236 (18%), 208 (6%), 176 [100%, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PNSi}(\text{CH}_3)_3$], 162 [39%, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSi}(\text{CH}_3)_3$], 148 (18%), 132 (32%), 120 (37%), 90 (16%), 87 (16%), 73 [78%, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

2c: $m/e = 321$ (0.8%, M^+), 304 (7%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 279 (11%), 204 [100%, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{PNSi}(\text{CH}_3)_3$], 190 [16%, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{PSi}(\text{CH}_3)_3$], 174 (14%), 162 (16%), 146 (24%), 132 (6%), 120 (26%), 90 (10%), 73 [92%, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

3a: $m/e = 296$ (6%, M^+), 281 (64%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 221 (16%), 210 (8%), 193 (24%), 148 [67%, $(\text{CH}_3)_2\text{PNSi}(\text{CH}_3)_3$], 134 [16%, $(\text{CH}_3)_2\text{PSi}(\text{CH}_3)_3$], 88 (7%), 73 [100%, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

3b: $m/e = 352$ (1.1%, M^+), 337 (9%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 322 (22%, $\text{M}^+ - 2\text{CH}_3$), 249 (27%), 176 [100%, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PNSi}(\text{CH}_3)_3$], 162 [11%, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSi}(\text{CH}_3)_3$], 148 (11%), 132 (17%), 120 (12%), 87 (6%), 73 [57%, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

3c: $m/e = 408$ (0.2%, M^+), 393 (8%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 306 (20%), 278 (6%), 204 [100%, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{PNSi}(\text{CH}_3)_3$], 190 [11%, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{PSi}(\text{CH}_3)_3$], 174 (11%), 162 (16%), 146 (12%),

Tab. 4. Analytische Daten der Ammonium-dialkylphosphinate und der Dialkylphosphinsulfide

	Schmp. (°C) Sdp. (°C/Torr)	Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse
5a	173 (Zers.)	64	$[\text{NH}_4]\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2\text{P}$ (111.1)	Ber. C 21.62 H 9.07 N 12.60 O 28.80 P 27.88 Gef. C 21.49 H 9.04 N 12.50 O 28.97 P 28.00
5b	168 (Zers.)	56	$[\text{NH}_4]\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}$ (139.1)	Ber. C 34.53 H 10.14 N 10.06 O 22.99 P 22.26 Gef. C 34.46 H 10.14 N 9.81 O 23.41 P 22.18
5c	144 (Zers.)	42	$[\text{NH}_4]\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{P}$ (167.2)	Ber. C 43.10 H 10.85 N 8.37 O 19.13 P 18.52 Gef. C 43.02 H 10.58 N 8.14 O 19.95 P 18.31
6a	39 (Lit. ⁸⁾ 42)	68	$\text{C}_2\text{H}_7\text{PS}$ (94.1)	
6b	96/0.1 (Lit. ⁸⁾ 102/0.5)	52	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{PS}$ (122.2)	
6c	119/0.1	45	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{PS}$ (150.2)	Ber. C 47.97 H 10.06 P 20.62 S 21.34 Gef. C 47.85 H 10.10 P 20.54 S 21.27

132 (53%), 120 (28%), 90 (14%), 73 [78%, Si(CH₃)₃]. Der im MS von **3c** ebenfalls registrierte Peak der Masse 364 (23%) rührt, wie im allgem. Teil auf S. 2659 erklärt, von dem in geringer Konzentration vorliegenden P–P-Spaltprodukt (n-C₃H₇)₂PNSi(CH₃)₃N[Si(CH₃)₃]₂ her.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der silylierten Monoiminodiphosphansulfide 4a–c: 0.02 mol Monoiminodiphosphan in 10 ml Benzol werden unter Rühren portionsweise mit 0.025 mol Schwefelblüte versetzt. Der Schwefel löst sich langsam auf, dabei erwärmt sich die Lösung gelinde. Anschließend wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. **4a** fällt kristallin an und wird durch Sublimation (60°C/0.01 Torr) analysenrein gewonnen. **4b** und **c** behalten trotz Umfällung aus CH₂Cl₂/n-Hexan ihre ölige Konsistenz und kristallisieren auch nach längerem Stehenlassen nicht. NMR-spektroskopische und analytische Daten sowie Ausbeuten sind Tab. 5 und 2 zu entnehmen.

Tab. 5. Spektroskopische Daten der Monoiminodiphosphanmonosulfide [(·N)P_α–P_β(S)]

	¹ H-NMR (C ₆ D ₆) δ (ppm)		³¹ P-NMR (C ₆ H ₆) δ (ppm)
4a	0.13	(s, CH ₃ Si)	P _γ – 1.8 (d)
	1.2–1.6	(m, CH ₃ P)	P _β – 23.8 (d)
			J(P _α P _β) 41 Hz
4b	0.19	(s, CH ₃ Si)	P _α – 11.4 (d)
	0.64–1.32	(m, CH ₃ CH ₂ P)	P _β – 40.3 (d)
	1.48–2.1	(m, CH ₃ CH ₂ P)	J(P _α P _β) 7–8 Hz
4c	0.2	(s, CH ₃ Si)	P _α – 7.9 (d)
	0.62–1.1	(m, CH ₃ CH ₂ CH ₂ P)	P _β – 35.8 (d)
	1.23–2.2	(m, CH ₃ CH ₂ CH ₂ P)	J(P _α P _β) 0.5 Hz

Tetramethyldiphosphan-trimethylsilylimid-sulfid (4a): IR (C₆H₆): 2970 m (Sch), 2950 st, 2890 s (Sch), 2430 s (b), 1412 m, 1300 st, 1288 st, 1280 st, 1258 st, 1240 st, 1215 st (b), 1002 s, 945 m (Sch), 938 st, 883 st, 856 st (Sch), 840 sst, 830 st (Sch), 640 s, 593 m cm⁻¹. – MS: m/e = 241 (14%, M⁺), 226 (51%, M⁺–CH₃), 194 (5%, M⁺–SCH₃), 166 [17%, (CH₃)₂P(S)Si(CH₃)₃], 148 [69%, (CH₃)₂PNSi(CH₃)₃], 134 [43%, (CH₃)₂PSi(CH₃)₃], 93 [43%, (CH₃)₂PS], 88 (13%), 77 (9%), 73 [100%, Si(CH₃)₃].

Tetraäthyldiphosphan-trimethylsilylimid-sulfid (4b): IR (C₆H₆): 2970 st, 2941 st, 2880 m, 1452 m, 1380 m, 1315 st (b), 1241 st, 1005 s (b), 925 s (b), 858 sst, 829 sst, 761 st, 748 m cm⁻¹.

Tetrapropyldiphosphan-trimethylsilylimid-sulfid (4c): IR (C₆H₆): 2960 sst, 2925 m (Sch), 2870 m, 1451 m, 1375 m, 1320 st (b), 1285 st, 1241 st, 1069 m, 925 s, 861 st, 828 sst, 746 m cm⁻¹.

Hydrolyse der Diiminodiphosphane 3a–c: 0.02 mol Diiminodiphosphan, gelöst in 10 ml Acetonitril, werden mit 0.05 mol Wasser versetzt und 2 h auf 50°C erwärmt. Das nach Einengen im Rotationsverdampfer erhaltene Öl wird i. Hochvak. von Wasserspuren befreit und mehrere Stunden stehengelassen. Dabei kristallisiert die Masse allmählich durch. Man schlämmt mit wenig Chloroform auf, frittet ab und wäscht mit etwas CHCl₃ nach. Die so gewonnenen Ammoniumsalze der Dialkylphosphinsäuren **5a,b,c** bilden schuppenförmige Kristalle, die sich gut in protischen Lösungsmitteln wie Wasser und Methanol, aber nur mäßig in CH₃CN lösen. Praktisch unlöslich sind sie in CH₂Cl₂ und CHCl₃. Aus dem CHCl₃-Filtrat von **5a** wird durch tropfenweise Zugabe von Ligroin (40–60°C) farblose hygroscopische

Dimethylphosphinsäure ausgefällt, die nach Aussage des Massenspektrums etwas Diphosphandioxid enthält. Die Dialkylphosphinsäuren sind nach Schmp. und ^{31}P -NMR-Spektren identisch mit Vergleichsproben^{13,14)}:

$(\text{CH}_3)_2\text{PO}_2\text{H}$, ^{31}P -NMR (CH_3OH): $\delta = -52.6$ ppm, Schmp. 87°C (Lit.¹³⁾ 89°C).

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_2\text{H}$, ^{31}P -NMR (CH_3OH): $\delta = -63.2$ ppm, Sdp. $151^\circ\text{C}/3$ Torr (Lit.¹⁴⁾ Sdp. $158^\circ\text{C}/4$ Torr).

$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{PO}_2\text{H}$, ^{31}P -NMR (CH_3OH): $\delta = -55$ ppm, Schmp. 58.5°C (Lit.¹⁴⁾ 59.5°C).

Hydrolyse der Monoiminodiphosphansulfide 4a–c: Man verfährt wie vorstehend. Da die Umsetzung mit Wasser bei den Sulfiden schneller vonstatten geht, erübrigt sich eine zusätzliche Erwärmung der Reaktionslösung. Außer den schon beschriebenen Ammoniumsalzen **5a, b** und **c** findet man nach Abziehen des Chloroforms die Dialkylphosphinsulfide **6a, b** und **c**, deren ^{31}P -spektroskopische Daten mit denen von auf anderem Weg dargestellten Präparaten übereinstimmen.

Das in allen Fällen gebildete Hexamethyldisiloxan, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$, wurde ^1H -NMR-spektroskopisch identifiziert.

NMR-Spektroskopische und analytische Daten von **5a, b, c** und **6a, b, c** sowie Ausbeuten sind Tab. 6 und 4 zu entnehmen.

Tab. 6. Spektroskopische Daten der Ammonium-dialkylphosphinate und der Dialkylphosphinsulfide

	^1H -NMR (CD_3CN) δ (ppm)	^{31}P -NMR (CH_3CN) δ (ppm)
5a	1.2 (d, CH_3P , $J = 13.8$ Hz) 4.5 (s, NH_4)	-45 (s)
5b	0.81–1.68 (m, $\text{C}_2\text{H}_5\text{P}$) 3.07 (s, NH_4)	-48.7 (s)
5c	0.82–1.13 (m, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$) 1.27–1.7 (m, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$) 3.6 (s, NH_4)	-48 (s)
6a	1.8 (d, CH_3P , $J = 14.4$ Hz)	-5.2 (-5.0 ¹⁷⁾)
6b	0.88–1.58 (m, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{P}$) 1.69–2.32 (m, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{P}$)	-31.5 (-31.0 ¹⁷⁾)
6c	0.8–2.32 (m, $\text{C}_3\text{H}_7\text{P}$)	-32.0

Ammonium-dimethylphosphinat (5a): IR (KBr): 3000 sst (sb), 2150 s (b), 1940 s (sb), 1710 s, 1690 s, 1475 st (b), 1418 st, 1300 st, 1291 st, 1134 sst, 1118 sst (Sch), 1035 st, 938 m, 902 s, 865 sst, 738 st, 712 m, 695 m, 612 m, 569 m, 469 st, 439 st cm^{-1} . — MS: $m/e = 110$ (6%, $\text{M}^+ - \text{H}$), 94 [82%, $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_2\text{H}$], 79 (100%, $\text{CH}_3\text{PO}_2\text{H}$), 77 [5%, $(\text{CH}_3)_2\text{PO}$], 47 (10%, PO), 17 (14%, NH_3).

Ammonium-diäthylphosphinat (5b): IR (KBr): 2900 sst (sb), 2200 m (b), 1960 m (b), 1700 m, 1485 st (b), 1454 st, 1410 m, 1378 s, 1263 m, 1235 m, 1130 sst (b), 1040 st (b), 768 st, 710 st, 658 m, 640 m, 575 s, 484 st, 455 st, 411 st cm^{-1} .

¹⁷⁾ L. Maier, Helv. Chim. Acta **49**, 1249 (1966).

Ammonium-dipropylphosphinat (5c): IR (KBr): 2978 sst, 2900 sst (sb), 2200 s (b), 1714 s, 1475 st (b), 1408 m, 1377 s, 1338 m, 1239 m, 1132 st (b), 1081 m, 1048 st, 1018 st, 950 m (b), 903 s, 827 m, 793 m, 721 s (b), 615 s, 492 m, 450 st cm^{-1} .

MS von $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_3)_2\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{CH}_3)_2$: $m/e = 154$ [30%, $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})-\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)_2$], 94 [28%, $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_2\text{H}$], 79 (100%), 77 (30%), 63 (10%, CH_3PHO), 47 (53%).

Dipropylphosphinsulfid (6c): IR (CHCl_3): 2960 sst, 2924 sst, 2895 st, 2875 sst, 2302 m (P-H), 1460 st, 1452 st (sch), 1400 m, 1379 m, 1340 m, 1230 st (b), 1158 sst, 1080 st, 1045 st, 970 st, 932 st, 895 m, 835 m, 653 m, 600 st cm^{-1} . — MS: $m/e = 150$ (10%, M^-), 134 (12%), 119 (14%), 106 (14%, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_8$), 92 (32%, $\text{C}_2\text{H}_5\text{PS}$), 83 (100%), 78 (68%, CH_3PS), 64 (60%), 43 (9%, $n\text{-C}_3\text{H}_7$).

Umsetzung von Diphosphan-monoinimid 2a und Diphosphan-imid-sulfid 4a mit äther. Chlorwasserstoff: Mit konz. Schwefelsäure und Calciumchlorid getrockneter Chlorwasserstoff wird 1/2 h bei Raumtemp. unter Rühren auf die Oberfläche einer Lösung von 2.1 g (10 mmol) 2a bzw. 2.4 g (10 mmol) 4a in 25 ml Äther geleitet. Der sofort ausfallende amorphe, farblose Niederschlag wird nach ca. 1 h abgefrittet und mit etwas Äther nachgewaschen. Man findet quantitativ Ammoniumchlorid, das nach Chloridwert, Sublimationspunkt und IR-Spektrum identisch mit einer Vergleichsprobe ist. Aus dem Filtrat wird der Äther einschließlich des entstandenen und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesenen Trimethylchlorsilans abgezogen. In quantitativer Ausb. bleiben als farblose Flüssigkeiten Chlordimethylphosphin und Chlordimethylphosphinsulfid zurück. Ihre $^1\text{H-NMR}$ - und $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren stimmen mit denen von authentischen Proben überein:

$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$, $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_3CN): $\delta = -87.1$ ppm (s) (-87.3^{15}).

$(\text{CH}_3)_2\text{P}\text{Cl}$, $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_3CN): $\delta = -95.5$ ppm (s) (-93.0^{15}).

[111/74]