

\bar{N},N' -Bis(phosphino)(bzw. arsino)-*S,S*-dialkylsulfodiimide

Werner Wolfsberger* und Helmut Försterling

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 3. Juni 1977

Entsilylierungsreaktionen an *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-*S,S*-dialkylsulfodiimiden (**1**, **2**) mit Chlordiphenylphosphin ergeben die Titelverbindungen (**9**, **10**). Mit Chlordialkylphosphinen wird dagegen nur eine der beiden Trimethylsilylgruppen abgespalten, wobei zwei Chlordialkylphosphine unter Bildung salzartiger Produkte mit einer Phosphor-Phosphor-Bindung (**4–8**) addiert werden. Mit Chlordimethylarsin wird keine Reaktion beobachtet. Aus *S,S*-Dialkylsulfodiimiden (**11**, **12**) und Chlordialkylphosphinen(arsinen) werden weitere *N,N'*-disubstituierte Derivate (**13–20**) erstmals hergestellt. Einige Eigenschaften sowie die NMR-Spektren der neuen Verbindungen werden beschrieben.

N,N'-Bis(phosphino)(or arsino)-*S,S*-dialkylsulfodiimides

Desilylation reactions of *N,N'*-bis(trimethylsilyl)-*S,S*-dialkylsulfodiimides (**1**, **2**) with chlorodiphenylphosphine yield the title compounds (**9**, **10**), whereas with chlorodialkylphosphines only one trimethylsilyl group is eliminated. A second mol of chlorodialkylphosphine is added immediately to the primary product, yielding ionic materials with a phosphorus-phosphorus bond (**4–8**). With chlorodimethylarsine no reaction can be observed. From *S,S*-dialkylsulfodiimides (**11**, **12**) and chlorodialkylphosphines(arsines) further *N,N'*-disubstituted derivatives (**13–20**) are synthesized for the first time. Some chemical properties and the NMR spectra of the new compounds are described.

Die günstigen Eigenschaften des Trimethylsilylrestes als wirksame Schutzgruppe für zahlreiche Funktionen und als gute Abgangsgruppe bei Synthesen weisen diesem Substituenten einen wichtigen Platz in der präparativen Chemie zu¹⁾. Auch im Rahmen unserer Untersuchungen über *N*-silylierte Imide des Phosphors und des Schwefels war die Rolle des Silylrestes als synthetisches Hilfsmittel bei der Darstellung neuer Derivate dieser beiden Verbindungsklassen von erheblichem Interesse. So konnten wir zeigen^{2–6)}, daß ein als Umsilylierung bezeichnetes⁷⁾ Reaktionsprinzip eine Vielzahl siliciumfunktioneller Phosphor- und Schwefelamide leicht zugänglich macht. Aber bereits Entsily-

¹⁾ A. E. Pierce, Silylation of Organic Compounds, Pierce Chemical Company, Rockford, Illinois, USA 1968.

²⁾ W. Wolfsberger, H. H. Pickel und H. Schmidbaur, ^{2a)} Chem. Ber. **104**, 1830 (1971). — ^{2b)} J. Organomet. Chem. **28**, 307 (1971).

³⁾ W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, J. Organomet. Chem. **28**, 317 (1971).

⁴⁾ W. Wolfsberger und H. H. Pickel, Z. Anorg. Allg. Chem. **384**, 131 (1971).

⁵⁾ W. Wolfsberger, J. Organomet. Chem. **88**, 133 (1975).

⁶⁾ W. Wolfsberger und H. Försterling, Chem. Ber. **110**, 1659 (1977).

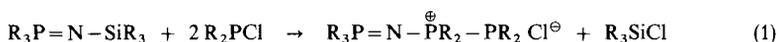
⁷⁾ W. Fink, Helv. Chim. Acta **50**, 1131 (1967).

lierungsexperimente an Phosphinimiden mit Organohalogenverbindungen der 5. Hauptgruppe führten nicht in allen Fällen zu den erhofften Produkten⁸⁻¹⁰). Diese letztgenannten Untersuchungen wurden nun auf *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-*S,S*-dialkylsulfodiimide ausgedehnt¹¹). Über die Ergebnisse wird hier berichtet.

1a) Umsetzungen von *N,N'*-bis-silylierten Dialkylsulfodiimiden mit Chlordiorganophosphinen und Chlordimethylarsin

Für die geplanten Experimente waren vor allem Dimethyl-, Diethyl- und Diphenylchlorphosphin vorgesehen, da mit diesen Agentien schon einschlägige Erfahrungen in der Phosphinimidchemie vorliegen⁸⁻¹⁰).

Bei der Zugabe von zwei mol dieser Chlordiorganophosphine zu den in Pentan gelösten Sulfodiimiden **1**, **2** und **3** fallen unter Halogentriorganosilan-Abspaltung Niederschläge aus, die sich schon aufgrund spektroskopischer und analytischer Befunde in ihrer Struktur deutlich unterscheiden müssen. In den aus den Umsetzungen mit Chlordialkylphosphinen gewonnenen Produkten lassen sich qualitativ Chlor und IR- und NMR-spektroskopisch Silylgruppen nachweisen. Die in den ¹H-NMR-Spektren (Tab. 1) gefundene Aufspaltung der *S*-Methylprotonen-Signale zu einem Dublett sowie das Auftreten von zwei Dubletts mit relativ großer Kopplungskonstante *J*(PP) in den ³¹P-NMR-Spektren (Tab. 1) deuten darauf hin, daß hier zwei direkt verknüpfte, chemisch nicht äquivalente Phosphoratome vorliegen, die über eine Phosphor-Stickstoff-Bindung zum Diimidgerüst in Verbindung stehen. Da die Werte der chemischen Verschiebung des Phosphors und der Kopplungskonstanten *J*(PP) denen des Verbindungstyps $R_3P=N-PR_2-PR_2$ Cl[⊖] auffallend ähneln, liegt die Vermutung sehr nahe, daß hier Reaktionen stattgefunden haben, wie sie von der Phosphinimidchemie^{8, 10a)} her bereits bekannt sind (Gl. (1)).



Mit Chlordiphenylphosphin findet dagegen eine totale Entsilylierung statt unter Ausbildung zweier P-N-Bindungen, wie die nun zum Triplett aufgespaltene *S*-Methylresonanz belegt. Diese Produkte sind auch halogenfrei. Die gefundenen Resultate lassen sich im Sinne der Gleichungen (2) und (3) zusammenfassen. Mit Chlordimethylarsin konnte in Analogie zu entsprechenden Umsetzungen in der Phosphinimidchemie^{10c)} keine Reaktion festgestellt werden.

Verbindung **9** ist von Appel et al.¹²⁾ auf einem anderen Wege erhalten und gut untersucht worden¹²⁻¹⁴).

Zur Sicherung der Struktur von **4-8** wurden vor allem an den Verbindungen **4**, **5** und **8** weitere ausführliche ¹H-NMR-spektroskopische Experimente vorgenommen. (Tab. 1). In Einklang mit der angenommenen Struktur treten für die phosphorständigen

⁸⁾ H. G. Madersteig, L. Meinel und H. Nöth, Z. Anorg. Allg. Chem. **368**, 254 (1969).

⁹⁾ W. Wolfsberger, H. H. Pickel und H. Schmidbauer, Z. Naturforsch., Teil B **26**, 979 (1971).

¹⁰⁾ W. Wolfsberger, ^{10a)} Z. Naturforsch., Teil B **29**, 35 (1974). — ^{10b)} J. Organomet. Chem. **86**, C3 (1975). — ^{10c)} unveröffentlicht.

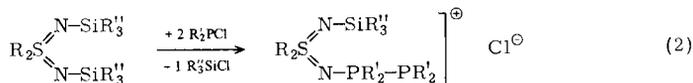
¹¹⁾ W. Wolfsberger und H. Försterling, J. Organomet. Chem. **56**, C17 (1973).

¹²⁾ F. Knoll, K. W. Eichenhofer, K. D. Ziehn und R. Appel, Chem. Ber. **103**, 3623 (1970).

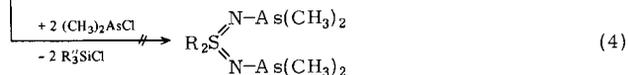
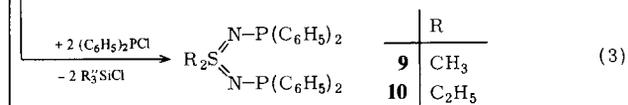
¹³⁾ R. Appel und K. W. Eichenhofer, ^{13a)} Z. Naturforsch., Teil B **24**, 1659 (1969). — ^{13b)} Chem. Ber. **104**, 3859 (1971).

¹⁴⁾ R. Appel, R. Kleinstück und K. D. Ziehn, Chem. Ber. **105**, 2476 (1972).

Methylgruppen zwei dublettisierte Dubletts auf, wie sie für viele Verbindungen des Typs $X = \text{PMe}_2 - \text{PMe}_2$ charakteristisch sind^{10a, 15)}.



	R	R''		R	R'	R''
1	CH ₃	CH ₃	4	CH ₃	CH ₃	CH ₃
2	C ₂ H ₅	CH ₃	5	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃
3	CH ₃	C ₂ H ₅	6	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃
			7	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃
			8	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅



Tab. 1. NMR-Spektren der Verbindungen 4–10^{a)}

	4	5	6	7	8	9	10
$\delta\text{CH}_3(\text{Si})$	0.20 (s)	0.20 (s)	0.21 (s)	0.21 (s)	0.98 (m) ^{b)}		
$\delta\text{CH}_3(\text{S})$	3.51 (d)	1.38 (t)	3.53 (d)	1.41 (t)	3.53 (d)	3.15 (t)	1.25 (t)
$\delta\text{CH}_2(\text{S})$		3.31 bis 3.58(m)		3.24 bis 3.67(m)			3.22 (q)
$\delta\text{CH}_3(\text{P}^{\text{III}})$	1.42 (dd)	1.42 (dd)	1.90 (m) ^{c)}	1.91 (m) ^{c)}	1.42 (dd)	7.0 bis 7.5(m) ^{d)}	6.9 bis 7.6(m)
$\delta\text{CH}_3(\text{P}^{\text{V}})$	2.12 (dd)	2.09 (dd)	2.32 (m) ^{c)}	2.36 (m) ^{c)}	2.14 (dd)		
$J(^1\text{HCSN}^{31}\text{P})$	1.45		1.35		1.25	0.7	
$\delta\text{P}^{\text{III}}$	-55.9	-54.9	-33.5	-32.5	-55.5	36.9	34.7
$\delta\text{P}^{\text{V}}$	40.4	41.1	51.4	51.1	40.4		
$J(^{31}\text{P}^{\text{III}}-^{31}\text{P}^{\text{V}})$	257	254	290	287	254		

^{a)} δ in ppm (positive Vorzeichen bedeuten niedrigere Feldstärken, bezogen auf den Standard), J in Hz. ¹H in CH₂Cl₂ (TMS int.); ³¹P in CDCl₃ (85proz. H₃PO₄ ext.).

^{b)} $\delta\text{CH}_2(\text{Si}) = 0.65(\text{m})$.

^{c)} Werte der CH₂(P^{III}/P^V)-Gruppen, die CH₃-Protonen ergeben Multipletts mit einem Zentrum bei $\delta = 1.26$ (6) und 1.29 (7), wobei die CH₃(P^{III})- und CH₃(P^V)-Resonanzen nicht mehr getrennt auftreten.

^{d)} Werte der phosphorständigen Phenylprotonen.

¹⁵⁾ R. K. Harris und R. G. Hayter, Can. J. Chem. **42**, 2282 (1964).

Doppelresonanzuntersuchungen bestätigen die schon von *Harris* an Tetramethyldiphosphinmonosulfid¹⁵⁾ gemachte Beobachtung, daß bei selektiver Entkopplung des trivalenten Phosphors die schwachen, bei Entkopplung des tetravalenten Phosphors die starken Kopplungen unterbunden werden. Die Kopplungskonstanten von **4**, **5** und **8** besitzen dieselben relativen Vorzeichen wie die von $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})-\text{PMe}_2$ (Tab. 2).

Tab. 2. Phosphor-Wasserstoff-Kopplungen (Hz) in den Verbindungen **4**, **5**, **8** und $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})-\text{PMe}_2$

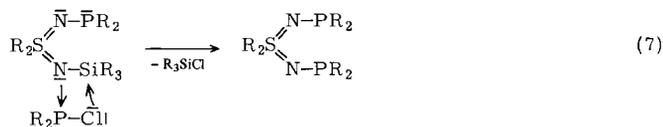
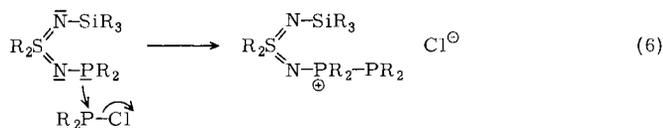
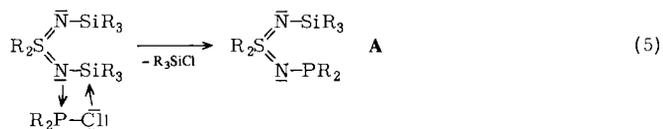
Koppl.-Konst.	4	5	8	$\text{Me}_2\text{P}(\text{S})-\text{PMe}_2$
$J(^1\text{HC}^{31}\text{P}^{\text{V}})$	∓ 12.2	∓ 12.2	∓ 12.2	∓ 12.02
$J(^1\text{HCP}^{31}\text{P}^{\text{V}})$	± 17.9	± 18.2	± 17.4	± 17.61
$J(^1\text{HC}^{31}\text{P}^{\text{III}})$	± 4.3	± 4.5	± 4.0	± 4.09
$J(^1\text{HCP}^{31}\text{P}^{\text{III}})$	± 3.0	± 3.3	± 3.2	± 5.84

Ein zusätzlicher Beleg für die postulierte Struktur ist darin zu sehen, daß die in **4**, **5** und **8** auftretende „long-range“-Kopplung $J(^1\text{HCSN}^{31}\text{P})$ nur bei Entkopplung des tetravalenten Phosphors verschwindet.

Entsprechend ihrem ionogenen Aufbau lösen sich **4–8** nur in polaren Solventien, wobei sie sich allerdings langsam zersetzen^{10, 16)}.

b) Diskussion der präparativen Befunde

In Analogie zu den bei den Umsilylierungsexperimenten an Phosphor- und Schwefelimididen entwickelten Vorstellungen^{2b, 5, 6)} kann man als einleitenden Schritt einen nucleophilen Angriff eines der beiden Stickstoffatome auf das Chlordiorganophosphin annehmen unter Bildung der nicht faßbaren Zwischenstufe **A**.



Die Reaktion des zweiten mols $\text{R}_2\text{P}\text{Cl}$ führt dann am nucleophilsten Zentrum von **A** fort.

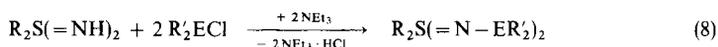
¹⁶⁾ *F. Ramirez* und *E. A. Tsohis*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7553 (1970).

Im Falle der Umsetzung von **1** oder **2** mit Chlordialkylphosphinen ist in **A** das Phosphoratom, bei der Reaktion mit Chlordiphenylphosphin das Stickstoffatom am Silicium das stärkste nucleophile Zentrum. Diese Vorstellung findet in Arbeiten von Ramirez et al.¹⁶⁾ ihre Parallele. Diese Autoren wiesen nach, daß Trimethyl- und Dimethylphenylphosphin Chlordiphenylphosphin nucleophil unter Knüpfung einer P–P-Bindung angreifen, während im Triphenylphosphin die Nucleophilie soweit herabgesetzt ist, daß mit Chlordiphenylphosphin keine Reaktion mehr stattfindet.

Die Umsetzung von *N*-(Trimethylsilyl)triphenylphosphinimid mit Chlordiphenylphosphin, die im Sinne der Gl. (1) abläuft, zeigt, daß die elektronischen Eigenschaften des Imidgerüsts hinsichtlich der Art der Endprodukte ebenfalls eine Rolle spielen, und veranschaulicht den im Vergleich zum Phosphinimidorest größeren Elektronensog der Sulfodiimidogruppe^{6, 17)}. Neben elektronischen Effekten wird die Reaktion silylierter Sulfodiimide auch durch sterische Faktoren beeinflusst. So erhält man z.B. nach mehrtägigem Kochen von **1** bzw. **2** mit Di-*tert*-butylchlorphosphin in Benzol die Ausgangskomponenten unverändert zurück.

2a) Umsetzungen von freien *S,S*-Dialkylsulfodiimiden mit Chlordiorganophosphinen und Chlordimethylarsin

Da silylierte Sulfodiimide für die Darstellung organoelement(IVb)-substituierter Derivate nicht allgemein anwendbar sind, ist man hier in vielen Fällen auf die Chlorwasserstoffkondensation der freien Sulfodiimide mit Chlordiorganophosphinen (arsinen) angewiesen. Nach dieser Methode wurden **13**–**20** erhalten, von denen **13** bereits von Appel et al.^{13b)} auf gleichem Wege synthetisiert, aber nicht näher untersucht wurde.



11: R = CH₃

12: R = C₂H₅

	R	R'	E
13	CH ₃	CH ₃	P
14	C ₂ H ₅	CH ₃	P
15	CH ₃	C ₂ H ₅	P
16	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	P
17	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	P
18	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₃ C	P
19	CH ₃	CH ₃	As
20	C ₂ H ₅	CH ₃	As

13–**20** sind farblose bis hellgelbe, übelriechende und niedrig schmelzende Substanzen, die hydrolyse- und z.T. extrem sauerstoffempfindlich, unter Stickstoff aufbewahrt aber gut haltbar sind. Sämtliche Verbindungen sind mit vielen inerten organischen Solventien nahezu unbegrenzt mischbar, liegen in Benzol nach kryoskopischen Molmassebestimmungen monomer vor und lassen sich durchweg im Ölpumpenvakuum ohne Zersetzung destillieren.

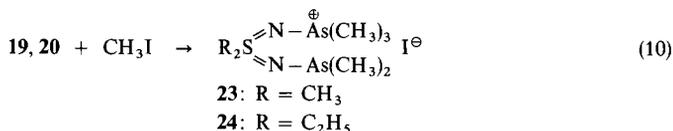
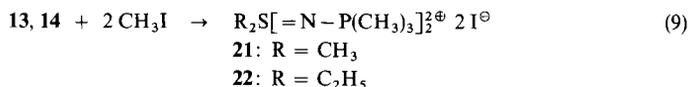
Die ¹H-NMR-Spektren verdienen wegen einer Besonderheit, die vor allem an **13** und **14** deutlich erkennbar ist, spezielles Interesse. Aufgrund einer unerwartet starken

¹⁷⁾ W. Wolfsberger und H. Försterling, J. Organomet. Chem. **122**, 13 (1976).

Kopplung zwischen den beiden Phosphoratomen erhält man hier nämlich für die Signale der $(\text{CH}_3)_2\text{P}$ -Gruppen ein $\text{H}_6\text{PP}'\text{H}'_6$ -Multiplett¹⁸⁾. Da in unseren Fällen die mittlere, aus mehreren Linien bestehende Signalgruppe nicht aufgelöst ist, können nur Werte für $N = |J(\text{AX}) + J(\text{AXX}')|$ angegeben werden. Sie betragen für **13** 4.55 und für **14** 4.65 Hz. Durch Phosphorentkopplung erhält man für die $(\text{CH}_3)_2\text{P}$ -Gruppen erwartungsgemäß ein Singulett. Die Ursache für das Auftreten des „Harris“-Multipletts könnte neben der Fernkopplung entlang des Bindungssystems (vier Bindungen!) möglicherweise in einer Wechselwirkung durch den Raum („through-space“) begründet sein^{19, 20)}. Aufgrund der Komplexität des $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}$ -Teils der ^1H -NMR-Spektren von **15** und **16**, der sich durch Entkoppeln der Phosphoratome zu einem Quartett und einem Triplet vereinfacht, kann man auch hier eine starke Kopplung der beiden Phosphoratome untereinander annehmen. Da „through-space“-Kopplungen immer nur dann auftreten, wenn die betreffenden koppelnden Atome freie Elektronenpaare in räumlicher Nähe zueinander besitzen²⁰⁾, sollte dieses Phänomen bei entsprechender Veränderung des Moleküls nicht mehr in Erscheinung treten. Dies müßte einerseits durch Quartärisierung oder Sulfurierung der Phosphoratome und andererseits durch sperrige Reste an den Phosphoratomen erreichbar sein. Aus diesem Grunde wurden die Bis(di-*tert*-butylphosphino)-Homologen **17** und **18** synthetisiert (s. o.) sowie Quartärisierungs- und Sulfurierungsprodukte hergestellt (s. u.). In der Tat geht das „Harris“-Multiplett in allen modifizierten Molekülen in ein Dublett bzw. $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}$ -Multiplett über.

b) Quartärisierung mit Methyljodid

13 und **14** addieren innerhalb weniger Stunden zwei Äquivalente Methyljodid unter Bildung von **21** und **22**. Analoge Reaktionen mit **19** und **20** verlaufen dagegen sehr langsam und unter Anlagerung von nur einem Äquivalent Methyljodid zu **23** und **24**.



21 – **24** sind farblose, unter Schutzgas sehr gut haltbare und unter Zersetzung schmelzende Festsubstanzen, die sich an der Luft langsam gelb färben. **21** und **22** (löslich in DMSO) sowie **23** und **24** (löslich in CH_2Cl_2 oder CHCl_3) konnten NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. **21** und **22** liefern im ^{31}P -NMR-Spektrum nur ein Signal und im ^1H -NMR-Spektrum für die phosphorständigen Methylprotonen ein Dublett, beides Hinweise für die Äquivalenz der beiden Phosphoratome. Die für **23** und **24** registrierten ^1H -NMR-Spektren bestätigen das Vorliegen unsymmetrischer 1:1-Addukte; die arsenständigen Methylprotonen ergeben zwei Resonanzen im Flächenverhältnis von 3:2.

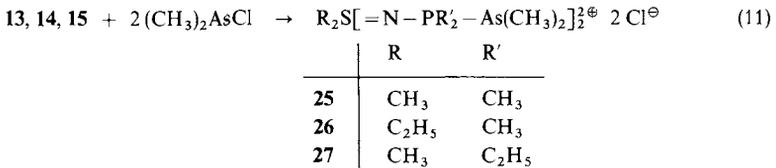
¹⁸⁾ R. K. Harris, Can. J. Chem. **42**, 2275 (1964).

¹⁹⁾ Eine Analyse der Spektren ist von Prof. Dr. G. Hägele geplant.

²⁰⁾ J. Hilton und L. H. Sutcliffe, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **10**, 27 (1975).

c) Quartärisierung mit Chlordimethylarsin

Bei Einwirkung von genügend Chlordimethylarsin auf **13**–**15** werden zwei Äquivalente des Arsins angelagert unter Ausbildung der 1:2-Addukte **25**–**27**. Versuche, auch **17** und **18** mit Chlordimethylarsin zur Reaktion zu bringen, scheiterten allerdings, wahrscheinlich aufgrund der großen Raumerfüllung der *tert*-Butylgruppen.

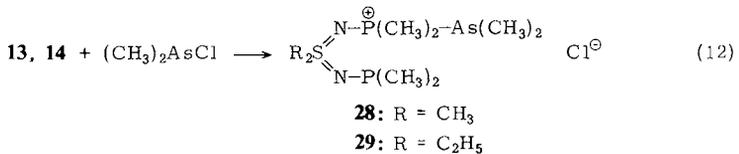


Tab. 3. NMR-Spektren der Verbindungen **13**–**24** und **30**, **31** (*J* in Hz)

Nr.	$\delta\text{CH}_3(\text{S})$	$\delta\text{CH}_2(\text{S})$	$\delta\text{CH}_3(\text{P, As})$	$J(^1\text{HC}^{31}\text{P})$	δP
13	2.94 (t) ^{a)}		1.03 (m)		27.9
14	1.26 (t)	3.06 (q)	1.15 (m)		26.2
15	3.03 (t) ^{b)}		1.01 (m) ^{c)}		50.7
16	1.31 (t)	3.10 (q)	1.02 (m) ^{d)}		47.3
17	2.97 (t) ^{e)}		1.08 (d)	11.5	87.0
18	1.43 (t)	3.10 (q)	1.08 (d)	11.3	85.3
19	2.98 (s)		1.13 (s)		
20	1.22 (t)	2.90 (q)	1.13 (s)		
21	3.98 (t)		2.20 (d)	15.15	44.3
22	1.35 (t)	3.88 (q)	2.06 (d)	14.45	45.1
23 ^{f)}	3.27 (s)		1.31 (s) 2.26 (s)		
24 ^{f)}	1.33 (t)	3.23 (q)	1.30 (s) 2.23 (s)		
30	3.59 (t) ^{g)}		1.82 (d)	13.45	51.8
31	1.38 (t)	3.82 (q)	1.85 (d)	13.5	50.7

a) $J(^1\text{HCSN}^{31}\text{P}) = 0.8$. – b) $J(^1\text{HCSN}^{31}\text{P}) = 0.75$. – c) $\delta\text{CH}_2(\text{P}) = 1.43$ (m). – d) $\delta\text{CH}_2(\text{P}) = 1.46$ (m). – e) $J(^1\text{HCSN}^{31}\text{P}) = 0.6$. – f) In $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ gegen TMS ext. – g) $J(^1\text{HCSN}^{31}\text{P}) = 1.0$.

Daneben wurden noch Experimente zur Darstellung von 1:1-Verbindungen unternommen, da hier möglicherweise Kationen mit fluktuierender Struktur anfallen könnten. Bei Verwendung von nur einem mol Chlordimethylarsin lassen sich **28** und **29** in guten Ausbeuten erhalten.



Wie die verminderte Reaktivität der Bis(dimethylarsino)-Derivate **19** und **20** gegenüber Methylidiod schon vermuten ließ, können diese Verbindungen mit Chlordimethylarsin nicht mehr quartärisiert werden.

25–29 sind farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe, die mit Ausnahme von **27** nur unter Zersetzung schmelzen. Im gelösten Zustand erleiden sie ebenfalls eine Zersetzung, die jedoch so langsam vonstatten geht, daß eine NMR-spektroskopische Identifizierung möglich ist (Tab. 4).

Tab. 4. NMR-Spektren der Verbindungen **25–29** (Meßwerte bei -60°C in Klammern; *J* in Hz)

	28	29	25	26	27
$\delta\text{CH}_3(\text{S})$	3.69 (t) ^{a)} (3.37 (t))	1.43 (t) (^{b)})	4.42 (s)	1.46 (t)	3.93 (s)
$\delta\text{CH}_2(\text{S})$		3.65 (q) (3.51 (m))		4.38 (q)	
$\delta\text{CH}_3(\text{P})$	1.83 (d) (2.22 (d)) ^{c)} (1.43 (d)) ^{d)}	1.80 (d) (2.15 (d)) ^{e)} (^{b)})	2.50 (d)	2.33 (d)	1.23 (m) ^{e)}
$\delta\text{CH}_3(\text{As})$	1.45 (s) (1.50 (d))	1.48 (s) (1.52 (d))	1.49 (s)	1.50 (s)	1.55 (s)
$J(^1\text{HC}^{31}\text{P})$	4.90 (11.5)	4.35 (12.0)	12.1	10.0	
$J(^1\text{HCA}^{31}\text{P})$	(14.2)	(16.4)	(17.5)	(16.8)	(15.3)
δP	38.6 (39.3) ^{c)} (37.8) ^{d)}	39.1 (39.5) ^{c)} (38.6) ^{d)}	41.0	42.5	55.2

^{a)} $J(^1\text{HCSN}^{31}\text{P}) = 0.85$.

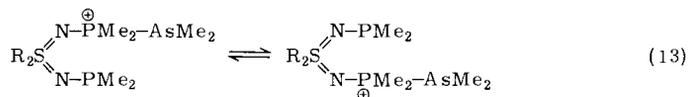
^{b)} Aufgrund von Signalüberlagerungen nicht ablesbar.

^{c)} Koordiniertes Phosphoratom.

^{d)} Unkoordiniertes Phosphoratom.

^{e)} $\delta\text{CH}_2(\text{P}) = 2.39$ (m).

Sowohl die ^1H -NMR-Spektren von **28** und **29**, die für die *P*-Methylgruppen nur ein Dublett liefern, als auch die ^{31}P -NMR-Spektren, bei denen jeweils nur ein Signal auftritt, sprechen zunächst für eine Äquivalenz der beiden Phosphoratome. Da bei genügend tiefer Temperatur aber eine Verdoppelung der Linien zu beobachten ist, ein Vorgang, der reversibel und beliebig oft reproduzierbar ist, liegen in **28** und **29** offenbar Kationen mit fluktuierender Struktur vor. Im Sinne der Gl. (13) unterliegen die auf der NMR-Zeitskala bei tiefen Temperaturen langlebigen identischen Einzelformen einem raschen Platzwechsel der Me_2As -Gruppe zwischen den Phosphoratomen.



Aus den Koaleszenztemperaturen ($\approx -50^{\circ}\text{C}$) lassen sich die freien Aktivierungsenergien für den Platzwechsel der Me_2As -Gruppe zu ungefähr 10.5–11 kcal/mol abschätzen²¹⁾.

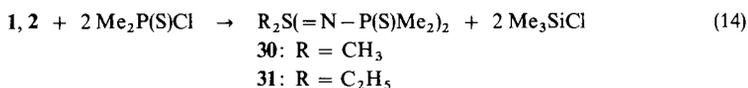
Wie bei **28** und **29** ist auch in den ^1H -NMR-Spektren von **25–27** die Kopplung $J(^1\text{HCA}^{31}\text{P})$ überraschenderweise erst beim Abkühlen der Proben sichtbar. Dies spricht dafür, daß hier ebenfalls in Lösung nur eine bei tieferen Temperaturen über längere

²¹⁾ H. S. Gutowsky und C. H. Holm, J. Chem. Phys. **25**, 1228 (1956); A. Mannschreck, G. Rissmann, F. Vögtle und D. Wild, Chem. Ber. **100**, 335 (1967).

Zeit stabile P–As-Bindung vorliegt, die bei Raumtemperatur in rascher Folge reversibel gelöst und wieder geknüpft wird.

3. Entsilylierung von 1 und 2 mit Dimethylthiophosphinylchlorid

Die Verbindung **30** wurde von Appel et al.^{13b)} sowohl aus Dimethylsulfodiimid und Dimethylthiophosphinylchlorid als auch durch Sulfurierung von **13** erhalten. Wir gelangten nach Gl. (14) zur identischen Verbindung durch Umsetzung von **1** mit Dimethylthiophosphinylchlorid. Analog läßt sich aus **2** das S,S-Diethyl-Derivat **31** synthetisieren.



Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur danken wir für zahlreiche Diskussionen und sein Interesse an dieser Arbeit, dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. M. Schmidt, für die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln. Weiterhin sind wir Herrn Dr. W. Buchner für die Messung der ³¹P- und der Tieftemperatur-NMR-Spektren zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Allgemeines: Siehe Lit.⁶⁾.

Ausgangsmaterialien: **1**²²⁾, **2**²³⁾, **3**²³⁾, **11**^{17, 24)}, **12**^{17, 24)}, Me₂PCl²⁵⁾, Et₂PCl^{10c)}, Me₂AsCl²⁶⁾ und Me₂P(S)Cl²⁷⁾ stellten wir nach Literaturangaben her. Chlordiphenylphosphin wurde von der Fa. Schuchardt, München, bezogen.

Umsetzungen der Sulfodiimide 1, 2, 3 mit Chlordiorganophosphinen: Zu **1**, **2** oder **3** in 70 ml Pentan ließ man unter Rühren innerhalb 1 h das in 20 ml Pentan gelöste Chlordiorganophosphin tropfen. In allen Fällen fiel sofort ein feinkristalliner Niederschlag aus. Nach Rühren über Nacht wurden die Produkte mit Hilfe einer Umkehrfritte abfiltriert, mehrmals mit kleinen Portionen Pentan gewaschen und 2 h i. Ölpumpenvak. getrocknet. Ansätze und Ausbeuten sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Umsetzungen der Sulfodiimide 11 und 12 mit Chlordiorganophosphinen(arsinen): **11** oder **12** in 70 ml Benzol wurden mit etwas mehr als der benötigten Menge an Triethylamin versetzt. Nun ließ man unter kräftigem Rühren das entsprechende Chlorphosphin(arsin), gelöst in 20 ml Benzol, langsam zutropfen, wobei sich sofort ein voluminöser Niederschlag von Triethylaminhydrochlorid bildete. Nach etwa 2stdg. Kochen unter Rückfluß wurde noch über Nacht weitergerührt. Der Niederschlag wurde dann in einer Umkehrfritte abgetrennt und mehrmals mit insgesamt 60 ml Benzol gewaschen. Die erhaltenen Filtrate wurden eingeeengt und die verbleibenden Rückstände i. Ölpumpenvak. fraktioniert. Ansätze und Ausbeuten siehe Tab. 5.

²²⁾ R. Appel, L. Siekmann und H. O. Hoppen, Chem. Ber. **101**, 2861 (1968).

²³⁾ W. Wolfsberger und H. Försterling, Chem.-Ztg. **100**, 35 (1976).

²⁴⁾ M. Haake, Tetrahedron Lett. **1970**, 4449.

²⁵⁾ H. Ulmer, L. C. D. Groenweghe und L. Maier, J. Inorg. Nucl. Chem. **20**, 82 (1961).

²⁶⁾ E. Krause und A. v. Grosse, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen, 1. Aufl., S. 472, Borntraeger Verlag, Berlin 1937.

²⁷⁾ K. Sasse in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XII/1, S. 275, Thieme, Stuttgart 1962.

Quartärisierung mit Chlordimethylarsin und Methyljodid: Zu den in 75 ml Pentan oder Benzol gelösten Sulfodiimiden **13–15**, **19** und **20** wurde langsam unter Rühren das in 20 ml Pentan gelöste Arsin bzw. Methyljodid getropft. Anschließend wurde noch 1–3 Tage bei Raumtemp. weitergerührt. Die ausgefallenen voluminösen Niederschläge wurden mit einer Umkehrfritte

Tab. 5. Ansätze und Ausbeuten bei der Darstellung der Verbindungen **4–10** und **13–31**

Nr.	Sulfodiimid		Reaktionspartner			Nr.	Produkt, Ausb.		
	g	mmol	Formel	g	mmol		g	mmol	%
1	4.39	18.6	Me ₂ PCl	3.59	37.2	4	5.61	17.5	94
2	3.57	13.5	Me ₂ PCl	2.65	27.5	5	4.48	12.8	95
1	3.05	12.9	Me ₂ PCl	1.24	12.8	4	1.92	5.98	93 ^{a)}
2	3.75	14.2	Me ₂ PCl	1.36	14.1	5	2.30	6.59	94 ^{b)}
1	2.67	11.3	Et ₂ PCl	2.83	22.7	6	3.47	9.20	82
2	2.85	10.8	Et ₂ PCl	2.70	21.7	7	3.89	9.60	89
3	1.70	5.30	Me ₂ PCl	1.03	10.7	8	1.61	4.44	84
1	2.81	11.9	Ph ₂ PCl	5.24	23.7	9	5.12	11.1	94
2	2.67	10.1	Ph ₂ PCl	4.45	20.2	10	4.77	9.76	97
3	1.52	4.74	Ph ₂ PCl	2.10	9.52	9	1.95	4.23	89
11	2.29	24.8	Me ₂ PCl	4.84	50.2	13	3.30	15.5	63
			NEt ₃	5.28	52.2				
12	2.12	17.6	Me ₂ PCl	3.57	37.0	14	2.60	10.8	61
			NEt ₃	3.85	38.0				
11	1.57	17.0	Et ₂ PCl	4.42	35.5	15	3.40	12.7	74
			NEt ₃	3.80	37.6				
12	1.51	12.6	Et ₂ PCl	3.19	25.6	16	2.83	9.55	76
			NEt ₃	2.78	27.5				
11	1.14	12.4	tBu ₂ PCl	4.68	25.9	17	3.24	8.51	69
			NEt ₃	2.75	27.2				
12	1.44	12.0	tBu ₂ PCl	4.58	25.4	18	3.28	8.03	67
			NEt ₃	2.65	26.2				
11	1.72	18.7	Me ₂ AsCl	5.42	38.6	19	3.44	11.5	61
			NEt ₃	4.15	41.0				
12	2.35	19.5	Me ₂ AsCl	5.68	40.4	20	3.72	11.3	58
			NEt ₃	4.35	43.0				
13	1.52	7.16	MeI	2.05	14.4	21	3.47	6.99	98
14	1.48	6.16	MeI	1.77	12.5	22	3.18	6.07	98
19	2.28	7.60	MeI	2.18	15.4	23	1.40	3.17	42 ^{c)}
20	1.71	5.21	MeI	1.49	10.5	24	0.87	1.85	36 ^{c)}
13	2.08	9.80	Me ₂ AsCl	2.78	19.8	25	4.11	8.33	85
14	2.02	8.41	Me ₂ AsCl	2.39	17.0	26	3.98	7.64	91
15	1.12	4.17	Me ₂ AsCl	1.18	8.40	27	2.01	3.66	88
13	2.00	9.42	Me ₂ AsCl	1.32	9.40	28	2.97	8.42	89
14	2.48	10.3	Me ₂ AsCl	1.45	10.3	29	3.61	9.48	92
1	1.80	7.61	Me ₂ P(S)Cl	2.85	22.2	30	1.72	6.22	82
2	1.76	6.65	Me ₂ P(S)Cl	2.48	19.3	31	1.69	5.55	83

^{a)} Daneben wurden 1.42 g **1** (6.00 mmol = 47% des eingesetzten **1**) unverändert zurückgewonnen.

^{b)} Sowie 1.68 g **2** (6.35 mmol = 45% an eingesetztem **2**).

^{c)} Ansatz wurde ohne das Ende der Umsetzung abzuwarten nach dreitägiger Reaktionsdauer aufgearbeitet.

Tab. 6. Physikalische Konstanten und analytische Daten der Verbindungen 4 – 10 und 13 – 31

Nr.	Systematischer Name	Schmp. (°C)	Sdp. (°C/0.2 Torr)	Summenformel Molmasse ^{b)} (Ber./Gef.)	C	H	N	Hal
4	S,S-Dimethyl-N-[tetramethyldiphosphino(1+)]-N'-(trimethylsilyl)sulfodiimid-chlorid	101 – 102 (Zers.)		C ₃₂ H ₅₇ ClN ₂ P ₂ SSi 320.9/	Ber. 33.69 Gef. 33.29	8.48 8.57	8.73 8.70	11.05 10.77
5	S,S-Diethyl-N-[tetramethyldiphosphino(1+)]-N'-(trimethylsilyl)sulfodiimid-chlorid	75 – 76 (Zers.)		C ₁₁ H ₃₁ ClN ₂ P ₂ SSi 348.9/	Ber. 37.86 Gef. 37.38	8.95 8.77	8.03 8.24	10.16 9.90
6	S,S-Dimethyl-N-[tetraethyldiphosphino(1+)]-N'-(trimethylsilyl)sulfodiimid-chlorid	77 – 79		C ₁₃ H ₃₅ ClN ₂ P ₂ SSi 377.0/	Ber. 41.42 Gef. 40.88	9.36 9.03	7.43 7.78	9.40 9.13
7	S,S-Diethyl-N-[tetraethyldiphosphino(1+)]-N'-(trimethylsilyl)sulfodiimid-chlorid	86 – 88		C ₁₅ H ₃₉ ClN ₂ P ₂ SSi 405.1/	Ber. 44.48 Gef. 43.97	9.71 9.51	6.92 7.22	8.75 8.52
8	S,S-Dimethyl-N-[tetramethyldiphosphino(1+)]-N'-(triethylsilyl)sulfodiimid-chlorid	77 – 79 (Zers.)		C ₁₂ H ₃₃ ClN ₂ P ₂ SSi 363.0/	Ber. 39.71 Gef. 39.28	9.16 8.81	7.72 7.71	9.77 9.53
9	N,N'-Bis(diphenylphosphino)-S,S-dimethylsulfodiimid	139 – 140 ^{b)}		C ₂₆ H ₂₆ N ₂ P ₂ S 460.5/446	Ber. 67.81 Gef. 68.20	5.69 5.82	6.08 5.99	
10	N,N'-Bis(diphenylphosphino)-S,S-diethylsulfodiimid	145 – 146		C ₂₈ H ₃₀ N ₂ P ₂ S 488.6/494	Ber. 68.83 Gef. 67.90	6.19 6.04	5.73 5.56	
13	N,N'-Bis(dimethylphosphino)-S,S-dimethylsulfodiimid	46 – 47	69 – 71	C ₈ H ₁₈ N ₂ P ₂ S 212.2/204	Ber. 33.95 Gef. 34.56	8.55 8.82	13.20 12.88	
14	N,N'-Bis(dimethylphosphino)-S,S-diethylsulfodiimid	11 – 12	73 – 75	C ₈ H ₂₂ N ₂ P ₂ S 240.3/228	Ber. 39.99 Gef. 39.75	9.23 9.44	11.66 11.31	
15	N,N'-Bis(diethylphosphino)-S,S-dimethylsulfodiimid	21 – 22	89 – 90	C ₁₀ H ₂₆ N ₂ P ₂ S 268.4/277	Ber. 44.76 Gef. 44.89	9.77 10.00	10.44 10.33	
16	N,N'-Bis(diethylphosphino)-S,S-diethylsulfodiimid	95 – 97		C ₁₂ H ₃₀ N ₂ P ₂ S 296.4/292	Ber. 48.63 Gef. 48.16	10.20 10.43	9.45 10.08	
17	N,N'-Bis(di-tert-butylphosphino)-S,S-dimethylsulfodiimid	40 – 41	132 – 134	C ₁₈ H ₄₂ N ₂ P ₂ S 380.6/371	Ber. 56.81 Gef. 56.28	11.12 10.93	7.36 7.47	
18	N,N'-Bis(di-tert-butylphosphino)-S,S-diethylsulfodiimid	66 – 68	156 – 158	C ₂₀ H ₄₆ N ₂ P ₂ S 408.6/389	Ber. 58.79 Gef. 58.22	11.35 11.12	6.86 6.98	

Tab. 6 (Fortsetzung)

Nr.	Systematischer Name	Schmp. (°C)	Sdp. (°C/0,2 Torr)	Summenformel Molmasse ^{a)} (Ber./Gef.)	C	H	N	Hal
19	N,N'-Bis(dimethylarsino)-S,S-dimethylsulfodiimid	23–24	66–67	C ₈ H ₁₈ As ₂ N ₂ S 300,1/292	Ber. 24,01 Gef. 24,28	6,05 6,29	9,34 9,38	
20	N,N'-Bis(dimethylarsino)-S,S-diethylsulfodiimid	20–21	76–77	C ₈ H ₂₂ As ₂ N ₂ S 328,2/304	Ber. 29,28 Gef. 29,57	6,76 7,05	8,54 8,63	
21	S,S-Dimethyl-N,N'-bis(trimethylphosphino)sulfodiimid-dioxid	135–138 (Zers.)		C ₈ H ₂₄ I ₂ N ₂ P ₂ S 496,1/	Ber. 19,37 Gef. 20,15	4,88 5,22	5,65 5,90	51,16 51,45
22	S,S-Diethyl-N,N'-bis(trimethylphosphono)sulfodiimid-dioxid	144–146 (Zers.)		C ₁₀ H ₂₈ I ₂ N ₂ P ₂ S 524,2/	Ber. 22,91 Gef. 22,43	5,38 5,30	5,34 5,33	48,42 47,77
23	N-(Dimethylarsino)-S,S-dimethyl-N'-(trimethylarsino)sulfodiimid-iodid	126–128 (Zers.)		C ₇ H ₂₁ As ₂ IN ₂ S 442,1/	Ber. 19,02 Gef. 18,59	4,79 4,50	6,34 6,42	28,71 28,23
24	N-(Dimethylarsino)-S,S-diethyl-N'-(trimethylarsino)sulfodiimid-iodid	146–148 (Zers.)		C ₉ H ₂₅ As ₂ IN ₂ S 470,1/	Ber. 22,97 Gef. 22,39	5,36 5,15	5,96 6,27	27,00 26,33
25	N,N'-Bis[(dimethylarsino)dimethylphosphonio]-S,S-dimethylsulfodiimid-dichlorid	106–108 (Zers.)		C ₁₀ H ₃₀ As ₂ Cl ₂ N ₂ P ₂ S 493,1/	Ber. 24,36 Gef. 24,15	6,13 6,39	5,68 5,89	14,38 13,95
26	N,N'-Bis[(dimethylarsino)dimethylphosphonio]-S,S-diethylsulfodiimid-dichlorid	76–78		C ₁₂ H ₃₄ As ₂ Cl ₂ N ₂ P ₂ S 521,2/	Ber. 27,66 Gef. 26,99	6,58 6,82	5,38 5,43	13,61 13,87
27	N,N'-Bis[(dimethylarsino)diethylphosphonio]-S,S-dimethylsulfodiimid-dichlorid	88–90		C ₁₄ H ₃₈ As ₂ Cl ₂ N ₂ P ₂ S 549,2/	Ber. 30,62 Gef. 29,98	6,97 7,13	5,10 4,92	12,91 12,66
28	N-[(Dimethylarsino)dimethylphosphonio]-N'-(dimethylphosphino)-S,S-dimethylsulfodiimid-chlorid	88–89 (Zers.)		C ₈ H ₂₄ AsClN ₂ P ₂ S 352,7/	Ber. 27,25 Gef. 26,83	6,86 7,03	7,94 7,73	10,05 10,22
29	N-[(Dimethylarsino)dimethylphosphonio]-N'-(dimethylphosphino)-S,S-diethylsulfodiimid-chlorid	70–72 (Zers.)		C ₁₀ H ₂₈ AsClN ₂ P ₂ S 380,7/	Ber. 31,55 Gef. 30,92	7,41 7,08	7,36 6,99	9,31 9,08
30	N,N'-Bis(dimethylthiophosphinyl)-S,S-dimethylsulfodiimid	160–161 ^{e)}		C ₆ H ₁₈ N ₂ P ₂ S ₃ 276,4/268 ^{o)}	Ber. 26,08 Gef. 26,43	6,57 6,53	10,14 9,73	
31	N,N'-Bis(dimethylthiophosphinyl)-S,S-diethylsulfodiimid	103–105	175–180 ^{e)}	C ₈ H ₂₂ N ₂ P ₂ S ₃ 304,4/293	Ber. 31,56 Gef. 31,30	7,28 7,14	9,20 9,17	

a) Kryoskopisch in Benzol . — ^{b)} Lit. ¹²⁾: 141°C . — ^{c)} Lit. ^{13b)}: 161°C . — ^{d)} Ebullioskopisch in Methylchlorid. — ^{e)} Bei 0,01 Torr.

abfiltriert, einige Male mit kleinen Mengen Pentan gewaschen und i. Ölpumpenvak. getrocknet. Ansätze und Ausbeuten sind der Tab. 5 zu entnehmen.

Entsilylierung von 1 und 2 mit Dimethylthiophosphinylchlorid: **1** bzw. **2** und Dimethylthiophosphinylchlorid wurden in einem 25-ml-Rundkolben zusammengegeben, der an eine kleine Destillationsapparatur angeschlossen wurde. Der Kolben wurde dann 2 h auf 100°C gehalten, wobei das entstehende Chlortrimethylsilan in die Vorlage abdestillierte. Nach Entfernen des überschüssig eingesetzten Thiophosphinylchlorids durch Verminderung des Drucks auf 10 Torr fallen die gewünschten Produkte in fester Form (**30**) oder als Öl (**31**) an. **30** wurde zweimal aus Benzol umkristallisiert, **31** i. Vak. destilliert und mehrmals aus Benzol/n-Hexan (1:1) umkristallisiert. Ansätze und Ausbeuten gibt Tab. 5.

[185/77]