

Die Schwingungsspektren der Reihe $\text{SP}(\text{CH}_3)_3 - \text{SPCl}_3$ und ihre Ausdeutung

Von J. GOUBEAU und D. KÖTTGEN¹⁾

Inhaltsübersicht

Es werden die RAMAN- und IR-Spektren der Reihe SPCl_3 , SPCl_2CH_3 , $\text{SPCl}(\text{CH}_3)_2$, $\text{SP}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{SP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ mitgeteilt. Um eine möglichst gesicherte Zuordnung zu den Grundschiwingungen vornehmen zu können, vor allem für die PS-Schwingungen, werden Kraftkonstantenrechnungen herangezogen, die zum Erfolg führen. Die starken Schwankungen der PS-Schwingungen sind einmal bedingt durch starke Kopplung mit anderen Valenzschwingungen, zum anderen durch starke Änderungen der PS-Kraftkonstanten mit der Elektronegativität der anderen Bindungspartner.

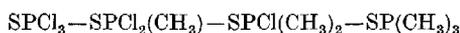
Summary

RAMAN and IR spectra of SPCl_3 , SPCl_2CH_3 , $\text{SPCl}(\text{CH}_3)_2$, $\text{SP}(\text{CH}_3)_3$ and $\text{SP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ are reported. Calculations of force constants ensure the assignment of fundamental vibrations, especially for the P—S bonds. Great variations of P—S frequencies are due to strong coupling with other stretching vibrations as well as to changes in P—S force constants with the electronegativities of the other substituents.

Die große Zahl von Thiophosphorylverbindungen gab Anlaß zu zahlreichen Untersuchungen über ihre Schwingungsspektren und besonders über die Lage der PS-Valenzschwingungen²⁻¹⁴⁾. Der Zuordnungsbereich für diese

- ¹⁾ DIETER KÖTTGEN, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Stuttgart 1965.
- ²⁾ M. L. DELWAULLE u. F. FRANCOIS, *J. chim. physique* **46**, 87 (1949).
- ³⁾ R. C. GORE, *Discuss. Faraday Soc.* **9**, 138 (1950).
- ⁴⁾ L. W. DAASCH u. D. C. SMITH, *Analytic. Chem.* **23**, 853 (1951).
- ⁵⁾ L. J. BELLAMY u. L. BEECHER, *J. chem. Soc. [London]* **1952**, 1701.
- ⁶⁾ R. A. McIVOR, G. A. GRANT u. C. E. HUBLY, *Canad. J. Chem.* **34**, 1611 (1956).
- ⁷⁾ E. STEEGER, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **61**, 1004 (1957).
- ⁸⁾ J. GOUBEAU, H. REINHARDT u. D. BIANCHI, *Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.]* **12**, 387 (1957).
- ⁹⁾ F. N. HOOGE u. P. J. CHRISTEN, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **77**, 911 (1958).
- ¹⁰⁾ P. J. CHRISTEN, L. M. VAN DER LINDE u. F. N. HOOGE, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **78**, 161 (1959).
- ¹¹⁻¹⁴⁾ s. S. 183.

Schwingungen erstreckt sich von 535 bis 860 cm^{-1} . GORE³), DAASCH und SMITH⁴), BELLAMY und BEECHER⁵) kamen zu dem Schluß, daß die P=S-Schwingung im Gegensatz zur P=O-Schwingung keine charakteristische Frequenz veranlaßt. In jüngster Zeit stellten HOOGE und CHRISTEN⁹), ebenso ZINGARO¹²⁾¹⁴), theoretische Überlegungen über die PS-Frequenz an. Sie stellten fest, daß diese weitgehend abhängig ist von der Lage der symmetrischen Schwingungen der übrigen Substituenten am Phosphor — also von ihren Massen und Kraftkonstanten —, weiterhin von deren Elektronegativität. Die vorliegende Arbeit soll vor allem die Bereiche der PS-Schwingung in SPCl_3 -Verbindungen aufklären. Da im SPCl_3 die Lage der PS-Schwingung sicher bekannt ist, so wurden die Schwingungsspektren der ganzen Übergangsreihe



untersucht. Zur weiteren Ergänzung wurde auch $\text{SP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ aufgenommen.

Ergebnisse

Alle Spektren — IR- und RAMAN-Spektren — sind mit Intensitäten im experimentellen Teil zusammengestellt. Zur übersichtlicheren Diskussion werden die Alkylgruppen als Massenpunkte betrachtet, so daß sich die Spektren unterteilen lassen in die Gerüstschwingungen bis ungefähr 800 cm^{-1} und in die inneren Schwingungen der Alkylgruppen. Diese finden sich in den normalen Bereichen: $\rho \text{ CH}_3$ ($800 - 950 \text{ cm}^{-1}$), $\delta_s \text{ CH}_3$ ($1280 - 1300$), $\delta_{as} \text{ CH}_3$ ($1400 - 1480 \text{ cm}^{-1}$) und $\nu \text{ CH}_3$ ($2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$). Bei $\text{SP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ kommen noch dazu die $\nu \text{ CC}$ ($1000 - 1050 \text{ cm}^{-1}$) und $\delta \text{ PCC}$ bei etwa 400 cm^{-1} .

Tabelle 1

Schwingungsformen der Molekeln $\text{SPCl}_3 - \text{SPR}_3$

SPCl_3	A_1 : $\nu \text{ PS}$, $\nu_s \text{ PCl}_3$, $\delta_s \text{ PCl}_3$ E: $\nu_{as} \text{ PCl}_3$, $\delta_{as} \text{ PCl}_3$, $\delta \text{ SPCl}_3$
SPCl_2R	A' : $\nu \text{ PC}$, $\nu \text{ PS}$, $\nu_s \text{ PCl}_2$, $\delta \text{ SPC}$, $\delta \text{ PCl}_2$, $\gamma \text{ PCl}_2$ A'' : $\nu_{as} \text{ PCl}_2$, $\rho \text{ PCl}_2$, $\tau \text{ PCl}_2$
SPClR_2	A' : $\nu_s \text{ PC}_2$, $\nu \text{ PS}$, $\nu \text{ PCl}$, $\delta \text{ PC}_2$, $\gamma \text{ PC}_2$, $\delta \text{ SPCl}$ A'' : $\nu_{as} \text{ PC}_2$, $\rho \text{ PC}_2$, $\tau \text{ PC}_2$
SPR_3	A_1 : $\nu_s \text{ PC}_3$, $\nu \text{ PS}$, $\delta_s \text{ PC}_3$ E: $\nu_{as} \text{ PC}_3$, $\delta \text{ SPC}_3$, $\delta_{as} \text{ PC}_3$

¹¹) E. M. POPOV, T. A. MASTRYUKOVA, N. P. RODIONOVA u. M. KABACHNIK, Ž. obšč. Chim. (J. allg. Chem. [UdSSR]) **29**, 1967 (1959).

¹²) R. A. ZINGARO u. R. M. HEDGES, J. physic. Chem. **65**, 1132 (1961).

¹³) L. C. THOMAS u. R. A. CHITTENDEN, Chem. Ind. [London] **1961**, 1913.

¹⁴) R. A. ZINGARO, Inorg. Chem. [Washington] **2**, 192 (1963).

Für SPCl_3 und SPR_3 mit der Symmetrie C_{3v} sind 6 Gerüstschwingungen zu erwarten, in A_1 und E je drei; für SPCl_2R und SPClR_2 mit der Symmetrie C_s 9 Gerüstschwingungen, in A' sechs und A'' drei. Die Charakterisierung der Schwingungen ist in Tab. 1 angegeben.

In Tab. 2 sind für die fünf untersuchten Verbindungen alle beobachteten Banden im Bereich der Gerüstschwingungen zusammengestellt und die den Gerüstschwingungen zugeordneten durch Fettdruck hervorgehoben. Sie sind im Bereich der Valenzschwingungen durch hohe Intensitäten erkennbar. Die Zahl der Valenzschwingungen entspricht mit Ausnahme von SPClR_2 den Erwartungen. Dort werden nur drei Valenzschwingungen beobachtet, da die sehr schwache IR-Bande 557 cm^{-1} als Oberton $2 \cdot 278$ zu erklären ist. Es muß deshalb eine zufällige Entartung der einzigen antisymmetrischen Schwingung mit einer symmetrischen angenommen werden. Als stärkste IR-Bande ist dies 748 cm^{-1} (Tab. 2).

Tabelle 2

Schwingungsspektren der Reihe SPCl_3 — $\text{SP}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{SP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

	SPCl_3		$\text{SPCl}_2(\text{CH}_3)$			$\text{SPCl}(\text{CH}_3)_2$		$\text{SP}(\text{CH}_3)_3$			$\text{SP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$			
	IR	Ra	IR	Ra		IR	Ra	IR	Ra		IR	Ra		
								99	3,3	—				
								104	3,2	—				
169	—	6,5						154	—	1,0				
			188	6,0	7,0	200	3,8	4,6						
						219	—	2,6	225	5,5	3,0	253	—	0,5
250	5,9	7,8	265	6,0	6,8	278	5,4	4,5	288	5,0	5,3	325	—	1,1
375	—	0,1										407	2,0	0,6
432	6,0	10,0	453	8,4	10,0	463	8,3	5,3						
			510	9,8	1,7				473	0,4	1,3	473	2,0	—
			546	2,7	—				517	0,4	0,4	537	4,4	9,0
539	6,3	1,5				557	0,6	—	567	5,0	8,9			
			600	0,3	—	616	7,5	5,0				668	3,6	—
			669	10,0	2,6							692	1,5	1,0
									708	8,2	0,4			
747	10,0	1,4	754	2,0	—	748	9,5	1,2	740	7,5	2,1			
			784	8,7	0,7									

Sehr viel weniger übersichtlich liegen die Verhältnisse bei den Deformationsschwingungen. Nur im SPR_3 werden entsprechend den Erwartungen drei Deformationsschwingungen beobachtet. Bei allen anderen liegt die Zahl der beobachteten Frequenzen unter den Erwartungen: bei SPCl_3 zwei an Stelle von drei, bei SPCl_2R nur zwei an Stelle von fünf und bei SPClR_2 drei

statt fünf. Beim SPCl_3 wird eine zufällige Entartung der beiden δPCl_3 angenommen. In den beiden niedersymmetrischen Molekeln ist das Fehlen der τ -Schwingung verständlich. Nimmt man in den beiden $\text{SPR}_n\text{Cl}_{3-n}$ die δSPR_3 bei etwa 473 cm^{-1} an, so läßt sich das Fehlen dieser Bande durch Überdeckung mit einer νPCl verstehen. Schließlich muß noch im SPCl_2R auch eine zufällige Entartung von γ und ρPCl_2 (188 cm^{-1}) angenommen werden. Die Zuordnungen der Deformationsschwingungen bleiben etwas unsicher, sind aber für das eigentliche Problem, die Festlegung der PS-Schwingung unwichtig.

Als gesichert darf die Zuordnung der beiden niederen Valenzschwingungen im SPCl_3 (432, 539) zu den PCl_3 -Schwingungen angesehen werden. Damit ergibt sich 747 cm^{-1} als νPS . Analog können im SPCl_2R 453, 510 und im SPClR_2 463 cm^{-1} den Gerüstschwingungen zugeordnet werden. Als stärkste Infrarotbanden und damit als $\nu_{\text{as}} \text{PC}_n$ lassen sich im SPClR_2 748 und im $\text{SP}(\text{CH}_3)_3$ 708 und im $\text{SP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 668 cm^{-1} erkennen. Damit verbleiben in den drei Methylverbindungen zwei Frequenzen, beide der symmetrischen Klasse angehörend, von denen die eine der PS-Schwingung und die andere der symmetrischen PC_n -Schwingung zuzuordnen ist.

SPCl_2CH_3	$\text{SPCl}(\text{CH}_3)_2$	$\text{SP}(\text{CH}_3)_3$	$\text{SP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
669	616	567	537
784	748	740	692

Beide Linien zeigen die Frequenzerniedrigung, die beim Ersatz der Chloratome durch die weniger elektronegativen Alkylgruppen zu erwarten ist. Die niedrigere zeigt diesen Effekt gleichmäßiger und stärker. Wir erhofften uns eine Entscheidung durch die Aufnahme der Äthylverbindung in der Annahme, daß die PS-Schwingung sich nur wenig ändern würde. Es zeigte sich jedoch, daß alle drei Valenzschwingungen sich ziemlich gleichmäßig änderten: 567 ($-5,3\%$), 708 ($-6,0\%$), 740 ($-6,5\%$). Dieses Ergebnis spricht gegen eine charakteristische PS-Schwingung und für eine starke Kopplung beider Schwingungen.

Unter der Annahme einer zu erwartenden Frequenzabnahme von 6% der PC-Schwingungen beim Übergang von Methyl zu Äthyl darf man folgern, daß die niedrigere (567) mehr PS-Charakter und die höhere (748) mehr PC-Charakter hat. In derselben Richtung ist auch die stärkere Änderung der niederen Frequenz beim Ersatz von Chlor durch Methyl zu deuten.

Zur Klärung der Frage berechneten wir nach dem von SAWODNY, FADINI und BALLEIN¹⁵⁾ entwickelten Verfahren die Kraftkonstanten. Da

¹⁵⁾ W. SAWODNY, A. FADINI u. K. BALLEIN, Spectrochim. Acta [London] **21**, 995 (1965).

dieses Verfahren mit charakteristischen Schwingungen arbeitet, so wurden für jede Verbindung zwei Kraftkonstantensätze berechnet, wobei einmal die niedrigere der beiden fraglichen Frequenzen als ν PS und einmal die höhere eingesetzt wurde. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt. Wie zu erwarten, ergeben sich in beiden Fällen nahezu identische Werte für f PCl. Die wegen des Ersatzes des Chlors durch die weniger elektronegative Methylgruppe zu erwartende Abnahme von f PCl liegt in der Größenordnung von 10%: 2,66; 2,52; 2,39. Eine ähnliche Abnahme ist auch für f PC und f PS zu erwarten. Diese ist eindeutig in beiden Fällen beim ersten Kraftkonstantensatz gegeben, wobei die ν PS der niedrigeren Frequenz zugeordnet wurde. Allerdings ergibt sich für f PS ein sehr starker Abfall der Kraftkonstanten um 32%, während die Abnahme bei f PC wie bei f PCl bei 10% liegt.

Tabelle 3

Ergebnisse der Kraftkonstantenberechnung in $\text{mdyn}/\text{Å}$ bei verschiedener Zuordnung für ν PS und ν_2 PC_n in cm^{-1}

	SPCl ₃		SPCl ₂ CH ₃		SPCl(CH ₃) ₂		SP(CH ₃) ₃	
	ν PX	f PX	ν PX	f PX	ν PX	f PX	ν PX	f PX
PCl		2,661		2,518		2,388		
PS	747	4,904	669	3,965	616	3,521	567	3,339
PC			784	3,456	748	3,173	740	3,054
PCl		2,661		2,518		2,423		
PC			669	2,583	616	2,721	567	2,685
PS	747	4,904	784	5,281	748	4,737	740	4,745

Dieser Erwartung entspricht der zweite Kraftkonstantensatz in beiden Fällen nicht. Eine Erhöhung der PS-Kraftkonstante beim Übergang von SPCl₃ zu SPCl₂CH₃ ist schwer verständlich und steht im Widerspruch zu allen Ergebnissen, auch an den entsprechenden O=P-Verbindungen. Ebenso wenig verständlich ist ein Maximum der f PC in der Verbindung SPCl(CH₃)₂. Als weiteres Kriterium für die Beurteilung beider Kraftkonstantensätze können die Werte für f PC herangezogen werden. Da hier keine Mehrfachbindungen auftreten können, so sind deren Schwankungen verhältnismäßig gering. Für vierbindigen Phosphor liegen die bisher beobachteten Werte für PC zwischen 3,05 und 3,54. Die Werte des ersten Kraftkonstantensatzes in Tab. 3 entsprechen auch diesen Erwartungen, während die Werte des zweiten Kraftkonstantensatzes zwischen 2,58 und 2,72 liegen, Werte, die unter denen von dreibindigem Phosphor liegen und deshalb sehr wenig wahrscheinlich sind. Beide Kriterien sprechen demnach klar für die Zuordnung der PS-Schwingung zu der niederen Frequenz in allen fraglichen Fällen.

Als weitere Bestätigung für diese Zuordnung sind in Tab. 4 die Grundschwingungen von OPCL₂CH₃, SPCl₂CH₃ und SePCl₂CH₃ angegeben:

Tabelle 4
 Grundschwingungen von $\text{X PCl}_2(\text{CH}_3)$

	$\text{OPCl}_2(\text{CH}_3)^{16}$	$\text{SPCl}_2(\text{CH}_3)$	$\text{SePCl}_2(\text{CH}_3)^{16}$
$\nu_s \text{ PCl}_2$	496	451	(445)
$\nu_{as} \text{ PCl}_2$	545	509	505
$\nu \text{ PC}$	760	785	760
$\nu \text{ P=O}$	1270		
$\nu \text{ P=S}$		670	
$\nu \text{ P=Se}$			553

Die Bande 785 muß auch nach diesem Vergleich der $\nu \text{ PC}$ zugeordnet werden. Allerdings ist die Erhöhung von 760 auf 785 cm^{-1} sicher auf eine Kopplung mit der gleichrassigen $\nu \text{ PS}$ bei 670 cm^{-1} zurückzuführen. Wie weit dies bei der Rechnung von $f \text{ PC}$ zu einem überhöhten Wert und von $f \text{ PS}$ zu einem erniedrigten Wert führt, läßt sich schwer ermessen. Die Rechnungen am $\text{SP}(\text{CH}_3)_3$ machen es aber wahrscheinlich, daß auch stärkere Kopplungen zu vernünftigen Werten führen, wie ein Vergleich der Rechenergebnisse von $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{SP}(\text{CH}_3)_3$ zeigt (Tab. 5).

Tabelle 5
 Vergleich von $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{SP}(\text{CH}_3)_3$

	$\nu \text{ PO}$	$\nu_s \text{ PC}_3$	$\nu \text{ PS}$	$\nu_{as} \text{ PC}_3$	$f \text{ PO}$	$f \text{ PS}$	$f \text{ PC}$
$\text{OP}(\text{CH}_3)_3$	1228	665		734	9,14		3,05
$\text{SP}(\text{CH}_3)_3$		740	567	708		3,34	3,05

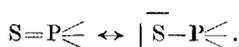
Die ungekoppelte $\nu_{as} \text{ PC}_3$ (Klasse E) zeigt beim Übergang von $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$ zum $\text{SP}(\text{CH}_3)_3$ eine leichte Abnahme, die infolge der geringeren Elektronegativität des Schwefels verständlich ist und für eine leicht erniedrigte Kraftkonstante $f \text{ PC}$ spricht. Im Gegensatz dazu liegt die $\nu_s \text{ PC}_3$ in der Schwefelverbindung infolge Kopplung mit der $\nu \text{ PS}$ 75 cm^{-1} höher als in der Sauerstoffverbindung. Die Rechnung ergibt für die PC -Kraftkonstanten identische Werte. Daraus darf gefolgert werden, daß das Rechenverfahren auch starke Kopplung berücksichtigt und bewältigt.

Aus den berechneten Kraftkonstanten ergibt sich nun ein starker Abfall der PS -Kraftkonstanten in der untersuchten Verbindungsreihe, der am besten in Bindungsgraden (berechnet nach SIEBERT¹⁷) ausgedrückt wird. Zum Vergleich sind in Tab. 6 nochmals die Frequenzen der PS -Schwingungen angeführt, mit denen die Rechnung durchgeführt wurde. Sie zeigt, daß die $\nu \text{ PS}$ nicht als charakteristisch zu bezeichnen ist und starken Schwankungen

¹⁶) J. QUINCHON, M. LE SECH u. E. GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, Bull. Soc. chim. France **1961**, 735.

¹⁷) H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. **273**, 170 (1953).

durch Kopplung unterworfen ist. Auf der anderen Seite ergeben aber die Kraftkonstanten einen ganz eindeutigen Gang mit abnehmender Elektronegativität der übrigen Bindungspartner, wie es schon lange von der O=P-Verbindung bekannt ist. Allerdings ist diese Abhängigkeit sehr viel stärker. Die Abnahme von SPF_3 bis $\text{SP}(\text{CH}_3)_2$ beträgt 40%, von OPF_3 bis $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$ nur 21%. Dies kommt noch deutlicher in den Bindungsordnungen zum Ausdruck. Die Bindungsordnung PS geht von 1,95 auf 1,32 herunter, die Bindungsordnung PO von 2,34 auf 1,95. Der Bindungszustand läßt sich durch folgende zwei Grenzformeln beschreiben



Nun liegt für dieses Elementpaar die Summe der Elektronegativitäten bei 4,6 (PO 5,6), d. h. die Tendenz zur Ausbildung von Doppelbindungen ist gering. Nur noch mit dem extrem elektronegativen Fluor wird praktisch eine Doppelbindung erreicht. Mit den weniger elektronegativen Methylgruppen nähert sich die Bindung schon stark einer Einfachbindung. Neben der Kopplung mit gleichrassigen, benachbarten Valenzschwingungen wird die PS-Schwingung sehr stark durch diese Änderung des Bindungsgrades beeinflußt. Diese zwei Gründe bedingen die starke Variabilität dieser Schwingung und machen die Schwierigkeiten für die Zuordnung der PS-Schwingungen verständlich.

Tabelle 6

Vergleich von PS-Schwingungen, Kraftkonstanten und Bindungsordnungen

SPX_3	SPF_3	SPCl_3	SPCl_2CH_3	$\text{SPCl}(\text{CH}_3)_2$	$\text{SP}(\text{CH}_3)_3$
ν PS	695	747	669	616	567
f PS	5,56	4,90	3,97	3,52	3,34
BO · PS	1,95	1,80	1,51	1,37	1,32
Σ BO · SPX_3	5,46	5,04	4,81	4,42	4,38
Σ Elektroneg. X_3	12,0	9,0	8,5	8,0	7,5

Experimentelles

Triäthylphosphinsulfid wurde nach HOOGHE und CHRISTEN⁹⁾ aus PBr_3 und BrMgC_2H_5 erhalten. Das erhaltene Triäthylphosphin wurde zusammen mit dem Äther aus der GRIGNARD-Lösung abdestilliert und unter N_2 -Atmosphäre sofort weiter umgesetzt mit überschüssigem Schwefel. Nach Abziehen des Äthers wurde zweimal aus Wasser umkristallisiert. Die feinen Nadeln zeigen den Fp. 93° (Lit. 94°).

$\text{SPC}_6\text{H}_{15}$: C 47,58; 47,81 (47,97); H 10,01; 10,13 (10,07); P 20,49; 20,47 (20,62); S 21,41 21,39 (21,34).

Trimethylphosphinsulfid wurde analog der Äthylverbindung aus Trimethylphosphin nach GOUBEAU und BAUMGÄRTNER¹⁸⁾ und Schwefelblumen in Äther dargestellt. Nach sechsmaligem Umkristallisieren aus Äthanol hatte die Verbindung den Fp. 154° (Lit. 156°). Ausbeute: 77% bezogen auf $\text{P}(\text{CH}_3)_3$.

SPC_3H_9 : C 33,08; 32,97 (33,32); H 8,36; 8,36 (8,39); P 28,72; 28,55 (28,64); S 29,90; 29,85 (29,65).

Dimethyl-monochlor-phosphinsulfid wurde nach CÖLLN und SCHRADER¹⁹⁾ aus Bis-(dimethyl-thiophosphin) mit SO_2Cl_2 in Benzol erhalten. Die Ausbeute betrug nach zweimaligem Destillieren 60%; Kp._{15 mm} 72°.

$\text{SPCl}_2\text{C}_2\text{H}_6$: C 18,58; 18,63 (18,68); H 4,90; 4,71 (4,70); P 24,10; 23,80 (24,10); S 25,30; 24,89 (24,94); Cl 26,96; 27,30 (27,58).

Methyl-dichlor-phosphinsulfid wurde nach HOFFMANN²⁰⁾ durch Umsetzung von Methylchlorphosphin mit Schwefelblumen bei Raumtemperatur in N_2 -Atmosphäre mit AlCl_3 als Katalysator erhalten. Kp._{10 mm}: 46°.

SPCl_2CH_3 : C 8,10; 8,11 (8,06); H 2,06; 2,03 (2,03); P 19,84; 20,02 (20,79); S 21,33; 21,92 (21,52); Cl 46,50; 46,81 (47,60).

Phosphor und Schwefel wurden nach Aufschluß in der Parrbombe gravimetrisch ermittelt als $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3$ und BaSO_4 . Chlor durch potentiometrische Titration mit Silbernitrat.

Die RAMAN-Aufnahmen erfolgten mit dem CARY-RAMAN-Spektrometer, Modell 81, die IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21 bzw. mit einem Beckman-Spektrometer, Modell IR 11/12.

IR- $\text{SP}(\text{CH}_3)_3$: 99 (33), 104 (32), 232 (55), 283 (50), 494 (4), 567 (50), 708 (82), 740 (75), 788 (6), 862 (63), 942 (100), 970 (94), 1123 (5), 1167 (2,5), 1286 (70), 1293 (63), 1305 (43), 1308 (34), 1408 (24), 1426 (37), 1457 (4), 1489 (5), 2000 (1), 2030 (2,5), 2080 (2), 2152 (2,5), 2175 (2), 2250 (4), 2890 (4), 2965 (20), 3022 (2,5), 3190 (2,5), 3260 (3).

RAMAN- $\text{SP}(\text{CH}_3)_3$: 154 (10), 218 (30), 293 (53), 473 (13), 517 (4), 567 (89), 709 (4), 746 (21), 867 (3), 954 (14), 1418 (14), 2807 (4), 2858 (4), 2908 (100), 2978 (95).

IR- $\text{SP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$: 406 (20), 473 (20), 533 (44), 668 (36), 687 (15), 760 (74), 769 (100), 993 (35), 1044 (52), 1203 (2,5), 1247 (25), 1268 (20), 1379 (20), 1409 (20), 1419 (30), 1465 (32), 2863 (22), 2920 (31), 2955 (33).

RAMAN- $\text{SP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$: 253 (5), 325 (11), 408 (6), 540 (90), 698 (10), 768 (6), 1000 (11), 1045 (8), 1273 (8), 1412 (12), 1465 (14), 2878 (33), 2898 (100), 2934 (80), 2972 (30).

IR- $\text{SPCl}(\text{CH}_3)_2$: 200 (38), 280 (54), 467 (83), 557 (6), 619 (75), 745 (95), 856 (35), 912 (89), 950 (100), 1288 (68), 1297 (28), 1357 (3), 1408 (43), 2887 (21), 2960 (22).

RAMAN- $\text{SPCl}(\text{CH}_3)_2$: 199 (46), 219 (26), 276 (45), 458 (53), 612 (50), 751 (12), 859 (1,5), 920 (1,5), 951 (3), 1405 (11), 2910 (100), 2988 (51).

IR- $\text{SPCl}_2(\text{CH}_3)$: 190 (60), 266 (60), 454 (84), 509 (98), 546 (27), 600 (3), 669 (100), 754 (20), 785 (87), 895 (62), 909 (88), 1295 (39), 1403 (29), 2080 (4), 2205 (4), 2920 (19), 3000 (15).

¹⁸⁾ J. GOUBEAU u. R. BAUMGÄRTNER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 592 (1960).

¹⁹⁾ R. CÖLLN u. G. SCHRADER, DAS 1054453 (1958) Farbfabr. Bayer.

²⁰⁾ F. W. HOFFMANN, HOUBEN-WEYL **12/1**, 70.

RAMAN- $\text{SPCl}_2(\text{CH}_3)$: 186 (70), 264 (68), 451 (100), 510 (17), 669 (26), 783 (7), 907 (4), 1297 (1), 1399 (5), 2912 (41), 2997 (21).

Soweit die Spektren bereits von anderen Autoren untersucht wurden, stimmen unsere Messungen mit diesen gut überein.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Ministerium für Wissenschaftliche Forschung für die apparative Unterstützung, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung der Arbeiten. Für die Berechnung der Kraftkonstanten schulden wir Herrn Dr. W. SAWODNY besonderen Dank.

Stuttgart, Universität, Laboratorium für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Oktober 1967.