

## Die Schwingungsspektren und Kraftkonstanten der Übergangsreihen $\text{OPCl}_3\text{--OP}(\text{SCH}_3)_3$ und $\text{SPCl}_3\text{--SP}(\text{SCH}_3)_3$

Von O. ABOUL WAFÄ<sup>1)</sup>, A. LENTZ<sup>2)</sup> und J. GOUBEÄU

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht. Von  $\text{OPCl}_2(\text{SCH}_3)$ ,  $\text{OPCl}(\text{SCH}_3)_2$ ,  $\text{OP}(\text{SCH}_3)_3$ ,  $\text{SPCl}_2(\text{SCH}_3)$ ,  $\text{SPCl}(\text{SCH}_3)_2$  und  $\text{SP}(\text{SCH}_3)_3$  wurden die Schwingungsspektren (IR und RAMAN) im Bereich von 30–3500  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. Gemeinsam mit  $\text{OPCl}_3$  und  $\text{SPCl}_3$  wird die Zuordnung zu den Grundschwingungen vorgenommen und auf dieser Basis die Berechnung der Kraftkonstanten nach einem Näherungsverfahren durchgeführt. Nahezu alle Bindungen am Phosphor werden beim Ersatz von Chlor durch die Mercaptogruppe und von Sauerstoff durch Schwefel deutlich erniedrigt. Die S–CH<sub>3</sub>-Bindung bleibt nahezu unverändert. Die Darstellung verschiedener Verbindungen wird beschrieben.

Abstract. The vibration spectra (IR and RAMAN) of  $\text{OPCl}_2(\text{SCH}_3)$ ,  $\text{OPCl}(\text{SCH}_3)_2$ ,  $\text{OP}(\text{SCH}_3)_3$ ,  $\text{SPCl}_2(\text{SCH}_3)$ ,  $\text{SPCl}(\text{SCH}_3)_2$  and  $\text{SP}(\text{SCH}_3)_3$  are reported, assigned and the force constants calculated. Nearly all bonds of the phosphorous atom are lowered when chlorine is replaced by the mercapto-group, and oxygen by sulphur. Only the S–CH<sub>3</sub>-bond is scarcely varied. The preparation of  $\text{OPCl}(\text{SCH}_3)_2$ ,  $\text{OP}(\text{SCH}_3)_3$ ,  $\text{SPCl}_2(\text{SCH}_3)$ ,  $\text{SPCl}(\text{SCH}_3)_2$  and  $\text{SP}(\text{SCH}_3)_3$  is described.

Im Rahmen einer allgemeinen Untersuchung von Phosphorverbindungen<sup>3)4)</sup> befaßten wir uns mit den beiden Übergangsreihen  $\text{OPCl}_3\text{--OP}(\text{SCH}_3)_3$  und  $\text{SPCl}_3\text{--SP}(\text{SCH}_3)_3$ . Die gesamten Schwingungsspektren dieser Verbindungen und ihre zuverlässige Zuordnung benötigten wir als Grundlage für die Berechnung der Kraftkonstanten, da diese klarer als die Frequenzen Änderungen von Einzelbindungen wiedergeben.

### Diskussion der Spektren (O. ABOUL WAFÄ)

Von allen Verbindungen mit Ausnahme von  $\text{OPCl}_3$  und  $\text{SPCl}_3$  wurden die IR- und RAMAN-Spektren von 30–3500  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. Sie werden im

<sup>1)</sup> OMBAREK ABOUL WAFÄ MOHAMED, Dissertation, Universität Stuttgart, 1968.

<sup>2)</sup> AXEL LENTZ, Dissertation, Universität Stuttgart, 1969.

<sup>3)</sup> J. GOUBEÄU, Angew. Chem. **81**, 343 (1969); Angew. Chem., int. Edit. **8**, 328 (1969).

<sup>4)</sup> J. GOUBEÄU u. A. LENTZ, Spectrochim. Acta [Oxford], im Druck.

experimentellen Teil mit der Darstellung der Substanzen einzeln aufgeführt. In beiden Reihen lassen sich die inneren Schwingungen der S—CH<sub>3</sub>-Gruppen von den Gerüstschwingungen XPY<sub>3</sub> abtrennen. Ihre Frequenzen zeigen große Konstanz:  $\nu_{as}$  CH<sub>3</sub> 2994—3018,  $\nu_s$  CH<sub>3</sub> 2920—2935,  $\delta_{as}$  CH<sub>3</sub> 1421 bis 1430,  $\delta_s$  CH<sub>3</sub> 1311—1322,  $\rho$  CH<sub>3</sub> 959—974 und  $\nu$  S—CH<sub>3</sub> 690—699 (bzw. 730) cm<sup>-1</sup>. Die Frequenz 730 cm<sup>-1</sup> wird neben 690 cm<sup>-1</sup> im OPCL<sub>2</sub>—(SCH<sub>3</sub>) beobachtet und weicht stark von den übrigen Frequenzwerten für  $\nu$  S—CH<sub>3</sub> ab. Trotz Nachprüfung erweist sich diese Linie zum Spektrum der Substanz gehörig. Ihrer Intensität wegen scheidet eine Erklärung als Oberton aus. Da auch keine andere Grundschiwingung in Frage kommt, so liegt die Annahme einer FERMI-Resonanz nahe. Der Übersichtlichkeit wegen sind die inneren Schwingungen der CH<sub>3</sub>-Gruppen sowie einige schwache Obertöne in den Tab. 1 und 2 weggelassen.

Die Endglieder der beiden Reihen mit dem Gerüst XPY<sub>3</sub> besitzen C<sub>3v</sub>-Symmetrie mit drei Valenz- und drei Deformationsschwingungen. Für XP(SR)<sub>3</sub> gilt dies jedoch nur, wenn alle  $\begin{matrix} X \\ \diagdown \\ P-S \\ \diagup \\ C \end{matrix}$ -Gruppierungen in der cis-Form vorliegen. Für den Fall einer trans-Konfiguration erniedrigt sich die Symmetrie auf C<sub>s</sub> mit vier Valenz- und fünf Deformationsschwingungen des Gerüsts. Die gleiche Symmetrie gilt für alle gemischten Verbindungen XPY<sub>2</sub>Z.

Von besonderem Interesse sind die X=P<=Schwingungen. Die  $\nu$  O=P<= liegen außerhalb des Bereiches der übrigen Valenzschwingungen und sind den Frequenzen 1298, 1264, 1234 und 1202 cm<sup>-1</sup> zuzuordnen (Tab. 1). Sie zeigen die erwartete Abnahme mit der Verringerung der Elektronegativität der Bindungspartner. Die Zuordnung der  $\nu$  S=P im SPCL<sub>3</sub> zu 752 cm<sup>-1</sup> ist gesichert<sup>3)</sup>. Da die  $\nu$  P—SCH<sub>3</sub> in der Gegend von  $\nu$  P—Cl liegen, so ist auch bei den anderen Verbindungen der Tab. 2  $\nu$  S=P als höchste Valenzschwingung zu erwarten. Die Frequenzreihe 752—728—711—700 cm<sup>-1</sup> entspricht den Erwartungen und zeigt wie  $\nu$  PO Abnahme mit fallender Elektronegativität der Bindungspartner. Zweifel könnten höchstens gegenüber der Bande 700 cm<sup>-1</sup> im SP(SR)<sub>3</sub> bestehen, da diese nur als Schulter von  $\nu$  SC 692 im IR beobachtet wurde. Für diese Zuordnung spricht die Intensität im IR und die Abwesenheit anderer Linien in diesem Bereich. Überraschend ist die starke Annäherung der beiden gleichrassigen Schwingungen  $\nu_s$  S—CH<sub>3</sub> 692 und  $\nu$  S=P 700. Dies ist jedoch verständlich, da infolge des nahezu rechten Winkels der P—S—C-Gruppierung eine minimale Kopplung der beiden Schwingungen vorliegt.

Die Schwierigkeiten in der Zuordnung der restlichen Valenzschwingungen sind einmal durch die große Ähnlichkeit der Massen und Kraftkonstanten von P—Cl und P—SCH<sub>3</sub> bedingt. Für beide Schwingungen sind sehr ähn-

Tabelle 1

Schwingungsspektren der Reihe  $\text{OPCl}_3\text{--OP}(\text{SCH}_3)_3$   
(nur Gerüstschwingungen)

	$\text{OPCl}_3$	$\text{OPCl}_3(\text{SCH}_3)$		$\text{OPCl}(\text{SCH}_3)_2$		$\text{OP}(\text{SCH}_3)_3$				
		IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra			
$\delta_{\text{as}} \text{PCl}_3$	194	170	s	15		135	--	5	$\delta_{\text{as}} \text{PS}_3$	
		190	sb	25		173	s	16		
		213	--	5						
$\delta_{\text{g}} \text{PCl}_3$	269	239	ss	15					$\delta_{\text{g}} \text{PS}_3$	
		265	s	20		237	s	50		
		297	ss	20						
$\delta \text{OPCl}_3$	338	323	st	50		310	m	40	$\delta \text{PSC}$	
		336	sch	--		331	m	14		
$\nu_{\text{g}} \text{PCl}_3$	485	347	m	20		347	s	5	$\delta \text{OPS}_3$	
		453	m	100		443	m	100		
$\nu \text{PZ}$		471	m	90					$\nu_{\text{g}} \text{PS}_3$	
		513	s	3		480	st	sch		
$\nu_{\text{as}} \text{PCl}_3$	582	549	m	--		504	m	27	$\nu_{\text{as}} \text{PS}_3$	
		563	sst	12		541	sst	3		
$\nu \text{O=P}$	1298	584	sst	8		591	sst	3	$\nu \text{S--CH}_3$	
		597	m	--						
		690	m	50		699	m	80		
		730	st	12						
		1264	sst	30		1234	sst	12		$\nu \text{O=P}$
						1202	sst	25		

IR-Intensitäten: ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, sch = Schulter.

RAMAN-Intensitäten: 0–100.

Tabelle 2

Schwingungsspektren der Reihe  $\text{SPCl}_3\text{--SP}(\text{SCH}_3)_3$   
(nur Gerüstschwingungen)

	$\text{SPCl}_3$	$\text{SPCl}_3(\text{SCH}_3)$		$\text{SPCl}(\text{SCH}_3)_2$		$\text{SP}(\text{SCH}_3)_3$			
		IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra		
$\delta_{\text{as}} \text{PCl}_3$	171	154	--	14		134	--	8	$\delta_{\text{as}} \text{PS}_3$
		172	--	25		168	s	12	
		206	s	13		209	m	20	
$\delta_{\text{g}} \text{PCl}_3$ , $\delta \text{SPCl}_3$	247	227	st	32		215	s	sch	$\delta_{\text{g}} \text{PS}_3$
		238	m	65		245	--	20	
$\delta \text{PSC}$		281	s	sch		274	sch	sch	$\delta \text{PSC}$
		295	s	20		288	m	25	
		411	st	100		407	st	100	
$\nu_{\text{g}} \text{PCl}_3$	431	421	m	--				$\nu_{\text{g}} \text{PS}_3$	
$\nu \text{PZ}$		506	sst	10		508	sst	18	$\nu \text{PZ}$
$\nu_{\text{as}} \text{PCl}_3$	539	541	st	5		544	sch	sch	$\nu_{\text{as}} \text{PS}_3$
		561	st	4		557	sst	6	
$\nu \text{S--CH}_3$	752	690	s	20		692	st	50	$\nu \text{S--CH}_3$
		728	sst	20		711	sst	sch	
$\nu \text{S=P}$						700	sch	--	$\nu \text{S=P}$

liche Frequenzen zu erwarten. Dies zeigt bereits der Vergleich der  $\nu_{\text{g}}$ ,  $\nu_{\text{as}}$   $\text{PY}_3$  von  $\text{XPCl}_3$  und  $\text{XP}(\text{SR})_3$ . Die  $\nu \text{P--Cl}$  liegen in beiden Reihen nur um rund  $20 \text{ cm}^{-1}$  höher als die  $\nu \text{P--SCH}_3$ . Dazu gesellt sich eine weitere Schwierig-

keit, die schon bei den Verbindungen  $XP(SR)_3$  deutlich zu erkennen ist. Anstelle von zwei zu erwartenden Frequenzen treten vier (Tab. 1) bzw. drei (Tab. 2) auf. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von anderer Seite an zahlreichen Phosphorsäureestern und Thioestern<sup>5)</sup> gemacht und mit dem Vorhandensein von Rotationsisomeren erklärt, verursacht durch verschiedene Stellungsmöglichkeiten (cis-trans) der  $S-CH_3$ -Gruppe zur  $X=P$ -Gruppe. Schon für  $OP(SCH_3)_3$  müssen Rotationsisomeren angenommen werden, da zwei symmetrische Valenzschwingungen  $446$  und  $467\text{ cm}^{-1}$  vorliegen, d. h., daß auch für  $C_3$ -Symmetrie zu viele Linien beobachtet werden. Die Schwierigkeit liegt nun in der Auswahl der gefundenen Frequenzen für die Berechnung der Kraftkonstanten. Da der Frequenzunterschied der einzelnen Rotationsisomeren meistens nur  $20\text{ cm}^{-1}$  beträgt, so wurde für die Rechnungen der Mittelwert benützt.

Auch in den gemischten Verbindungen  $XPY_2Z$ , selbst mit nur einer  $S-CH_3$ -Gruppe, werden anstelle von drei Frequenzen  $6$  und  $6$  (Tab. 1) bzw.  $4$  und  $5$  (Tab. 2) beobachtet. Die tiefsten Frequenzen zeichnen sich durch hohe Intensität im RAMAN-Spektrum aus und haben den Charakter einer totalsymmetrischen Schwingung. Bei den höchsten Linien handelt es sich um sehr starke IR-Banden und schwache RAMAN-Linien, also um antisymmetrische Schwingungen. Diese wurden deshalb jeweils der  $\nu_s$  und  $\nu_{as}$   $PY_2$  zugeordnet. Der dritten Schwingung  $\nu PZ$  wurde dann die Frequenz zwischen diesen beiden Werten zugeordnet. Da sich auch hier die Schwingungen der Rotationsisomeren meistens nur um  $20\text{ cm}^{-1}$  unterscheiden, wurde bei der Berechnung der Kraftkonstanten wie bei  $XP(SR)_3$  verfahren. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß es sich wegen der großen Ähnlichkeit von  $P-Cl$ - und  $P-SR$ -Bindung nicht um charakteristische Schwingungen handelt. Als Grundlage für die Kraftkonstantenberechnung ist aber diese Aufteilung notwendig.

Die größten Schwierigkeiten der Zuordnung bestanden bei  $OPCl_2(SCH_3)$  und  $OPCl(SCH_3)_2$ . Die symmetrischen Schwingungen  $\nu_s PY_2$  sind klar, aber die Schwingung  $\nu_{as} PY_2$  zeigt in  $OPCl(SCH_3)_2$  eine auffallend große Aufspaltung  $541-591\text{ cm}^{-1}$  und im  $OPCl_2(SCH_3)$  treten vier etwa gleich starke Banden im IR zwischen  $549$  und  $597\text{ cm}^{-1}$  auf. Im ersten Fall wurde auch der Mittelwert  $566\text{ cm}^{-1}$ , im letzteren Fall der Mittelwert der beiden stärksten Banden  $574\text{ cm}^{-1}$  eingesetzt. Bei den entsprechenden Verbindungen der Tab. 2 liegen die Verhältnisse sehr viel übersichtlicher. Deren Zuordnung wurde zum Vergleich bei den Sauerstoffverbindungen mit herangezogen.

<sup>5)</sup> F. S. MORTIMER, Spectrochim. Acta [London] **9**, 270 (1957); F. N. HOOGHE u. P. J. CHRISTEN, Recueil Trav. chim. Pays Bas **77**, 911 (1958); E. M. POPOV, M. J. KABACHNIK u. L. S. MAYANTS, Russ. Chem. Rev. **30**, 362 (1961); R. A. NYQUIST u. W. W. MUELDER, Spectrochim. Acta [London] **22**, 1563 (1966).

Da die Berechnung der Kraftkonstanten auch eine Zuordnung der Deformationsschwingungen erfordert, wurde sie durchgeführt (Tab. 1 und 2). Als eindeutigen Unterschied zwischen  $\text{O=P}$ - und  $\text{S=P}$ -Verbindungen ergeben sich Liniengruppen zwischen  $330$  und  $350\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $200$  und  $220\text{ cm}^{-1}$ , die den Deformationen  $\delta\text{OPCl}(\text{S})$  bzw.  $\delta\text{SPCl}(\text{S})$  zugeordnet wurden. Die  $\delta\text{PSC}$  liegt in den Sauerstoffverbindungen bei  $295\text{--}323$ , in den Schwefelverbindungen bei  $274\text{--}295\text{ cm}^{-1}$ . Die restlichen Banden sind als  $\delta_s$  und  $\delta_{as}$  der Gruppierung  $\text{PY}_3$  bzw.  $\text{PY}_2\text{Z}$  zu deuten. In den meisten Fällen liegt die Zahl der beobachteten Deformationsschwingungen unter dem Sollwert. Dies ist auf zufällige Koinzidenzen bzw. zu geringe Intensität, wie z. B. bei den  $\tau$ -Schwingungen, zurückzuführen. Aus diesem Grund ist die Zuordnung der Deformationsschwingungen sehr viel unsicherer als die der Valenzschwingungen. Für die Berechnung der vor allem interessierenden Valenzkraftkonstanten ist dies jedoch von geringer Bedeutung.

Bei den gemischten Verbindungen mag es auf den ersten Blick schwierig erscheinen, die Reinheit der Substanzen spektroskopisch zu kontrollieren. Dies erlauben jedoch in sehr genauer Weise die charakteristischen Schwingungen der  $\text{O=P}$ - und  $\text{S=P}$ -Bindungen. In diesen unterscheiden sich die Spektren deutlich, so daß höchstens geringfügige Verunreinigungen vorliegen können. Dies haben die durchgeführten Analysen bestätigt.

### Berechnung der Kraftkonstanten (A. LENTZ)

Auf Grund der in den Tab. 1 und 2 gegebenen Zuordnung erfolgte für alle acht Substanzen die Berechnung der Kraftkonstantensätze nach dem von SAWODNY, FADINI und BALLEIN<sup>6)</sup> entwickelten Kopplungsstufenverfahren.

Die  $\text{CH}_3$ -Gruppe wurde als Massenpunkt (=  $15,035$  Atomgewichtseinheiten) eingesetzt. Auf eine Auswertung der F-Matrix zur Berechnung der Deformationskonstanten und ihrer Kopplungsglieder wurde verzichtet, weniger wegen der Unsicherheit der Zuordnung, sondern wegen des Auftretens einer überzähligen Koordinate, einer sogenannten „redundant coordinate“. Für die Aufstellung der G-Matrix wurden bei allen Verbindungen am Phosphor Tetraederwinkel angenommen, da Winkeländerungen selbst bis zu  $10^\circ$  die Valenzkraftkonstanten nur um  $2\%$  ändern. Der Winkel  $\text{PSC}$  wurde mit  $93^\circ$  eingesetzt mit all-cis-Anordnung in allen Verbindungen.

In Tab. 3 sind alle Valenzkraftkonstanten und einige Wechselwirkungsglieder für beide Reihen einander gegenübergestellt. Die Änderungen der Kraftkonstanten beim Übergang  $\text{P--Cl} \rightarrow \text{P--SCH}_3$  und  $\text{O=P} \rightarrow \text{S=P}$  sind jeweils in  $\%$  Abnahme angegeben.

Die Kraftkonstanten bestätigen die bereits aus den Frequenzen abgelesenen Änderungen der Bindungsverhältnisse. Darüber hinaus erlauben sie auch Aussagen über alle Bindungen. Mit der einzigen Ausnahme von  $f\text{P--SR}$

<sup>6)</sup> W. SAWODNY, A. FADINI u. K. BALLEIN, Spectrochim. Acta [London] **21**, 995 (1965).

Tabelle 3  
Kraftkonstanten der Reihen  $\text{OPCl}_3\text{--OP}(\text{SR})_3$  und  
 $\text{SPCl}_3\text{--SP}(\text{SR})_3$

	$\text{OPCl}_3$	$\text{OPCl}_2(\text{SR})$	$\text{OPCl}(\text{SR})_2$	$\text{OP}(\text{SR})_3$	$\Delta$ in %
f O=P	10,24	9,68	9,23	8,71	-15
f P-Cl	3,05	2,75	2,66		-13
f PCl/PCl	0,43	0,25			
f P-SR		3,28	2,94	2,71	-17
f PS/PS			0,21	0,26	
f S-CH <sub>3</sub>		2,97	2,88	2,84	-4
	$\text{SPCl}_3$	$\text{SPCl}_2(\text{SR})$	$\text{SPCl}(\text{SR})_2$	$\text{SP}(\text{SR})_3$	
f S=P	4,89	4,60	4,40	4,16	-15
f P-Cl	2,68	2,45	2,43		-13
f PCl/PCl	0,13	0,03			
f P-SR		2,38	2,42	2,47	+4
f PS/PS			0,00	0,23	
f S-CH <sub>3</sub>		2,84	2,85	2,85	±0
$\Delta$ f PCl <sub>3</sub> PO - PCl <sub>3</sub> SP	-12	-11	-9		
$\Delta$ f PS <sub>3</sub> PO - PS <sub>3</sub> SP		-29	-18	-9	
$\Delta$ f SCl <sub>3</sub> PO - SCl <sub>3</sub> PS		-4	-1	±0	

in der Sulfidreihe nehmen beim Ersatz des Chlors durch die weniger elektro-  
negative Mercaptogruppe sämtliche Kraftkonstanten der Phosphorbin-  
dungen ab. Überraschend ist die prozentual nahezu gleiche Abnahme von  
f O=P, f S=P, f P-Cl in beiden Reihen und f P-SR in der Oxidreihe. Das  
abweichende Verhalten von f P-SR in der Sulfidreihe läßt sich in der  
gleichen Weise erklären wie das abweichende Verhalten von  $\text{OP}(\text{OCH}_3)_3$ <sup>4)</sup>  
bei den O=P-Verbindungen. Ähnlich wie dort handelt es sich hier um eine  
Verbindung mit vier Schwefelatomen am Phosphor und damit um eine er-  
höhte Wahrscheinlichkeit, daß die S=P-Bindung zur Resonanz mit den  
P-SR-Bindungen befähigt ist. Dies verursacht aber eine Erhöhung von  
P-SR neben einer Verringerung von f S=P. Dieser Effekt muß zunehmen  
mit der Zahl der  $\text{SCH}_3$ -Gruppen, wie aus den Zahlen der Tab. 3 zu entneh-  
men ist, und kompensiert die durch die verschiedenen Elektronegativitäten  
bedingte Abnahme. Die gleichzeitige Abnahme von f S=P läßt sich wegen  
des Mangels an Vergleichsmaterial nicht nachweisen.

Auch der Übergang von O=P zum weniger elektronegativen S=P be-  
dingt allgemein eine Abnahme vergleichbarer Kraftkonstanten um 9–29%,  
im Mittel um 15%. Für f S-CH<sub>3</sub> ergibt sich in der Oxidreihe eine geringe  
Abnahme, wenn 730 cm<sup>-1</sup> als FERMI-Aufspaltung für  $\nu$  S-CH<sub>3</sub> betrachtet  
wird, das heißt, die Einwirkung der verschiedenen Substituenten am Phos-  
phor auf die S-CH<sub>3</sub>-Bindung ist trotz stärkerer Änderung von f P-S fast  
zu vernachlässigen. Da in der Sulfidreihe auch f P-S sich nur wenig ändert,  
ist die völlige Konstanz von f S-CH<sub>3</sub> selbstverständlich.

Die gleichmäßigen Zahlenreihen der Tab. 3 führen in die Versuchung, ihre Genauigkeit zu überschätzen. Wir nehmen die Genauigkeit unseres Verfahrens zur Berechnung von Kraftkonstanten mit  $\pm 5\%$  an. Mit dieser Unsicherheit muß gerade bei den vorliegenden Verbindungen mit ihren stark koppelnden Schwingungen gerechnet werden. Das bedeutet aber in unserem Fall, daß Änderungen bis  $5\%$  keine gesicherte Aussagekraft haben.

f  $\text{O}=\text{P}$  und f  $\text{S}=\text{P}$  lassen sich nicht direkt miteinander vergleichen. Dies ermöglicht eine Berechnung der Bindungsordnungen nach SIEBERT<sup>7)</sup>. Zum besseren Vergleich sind für alle Verbindungen die Bindungsordnungen in Tab. 4 zusammengestellt. Die  $\text{O}=\text{P}$  und  $\text{S}=\text{P}$  zeigen Bindungsordnungen

Tabelle 4  
Bindungsordnungen aller Bindungen in den Reihen  $\text{OPCl}_3\text{--OP}(\text{SR})_3$  und  $\text{SPCl}_3\text{--SP}(\text{SR})_3$

B. O.	$\text{OPCl}_3$	$\text{OPCl}_2(\text{SR})$	$\text{OPCl}(\text{SR})_2$	$\text{OP}(\text{SR})_3$
$\text{O}=\text{P}$	2,15	2,06	1,97	1,88
$\text{P}-\text{Cl}$	1,17	1,07	1,05	
$\text{P}-\text{SR}$		1,41	1,18	1,11
$\text{S}-\text{CH}_3$		0,93	0,90	0,89
$\Sigma$ B. O.	5,66	5,61	5,38	5,21

	$\text{SPCl}_3$	$\text{SPCl}_2(\text{SR})$	$\text{SPCl}(\text{SR})_2$	$\text{SP}(\text{SR})_3$
$\text{S}=\text{P}$	1,80	1,71	1,65	1,57
$\text{P}-\text{Cl}$	1,05	0,97	0,94	
$\text{P}-\text{SR}$		1,00	1,01	1,07
$\text{S}-\text{CH}_3$		0,89	0,89	0,89
$\Sigma$ B. O.	4,95	4,65	4,61	4,78

zwischen 1,6 und 2,2, wobei die Werte für  $\text{S}=\text{P}$  ganz allgemein um 0,3 niedriger liegen als die  $\text{O}=\text{P}$ -Werte. Alle anderen Bindungsordnungen liegen — mit einer Ausnahme — zwischen 0,9 und 1,2, das heißt, es handelt sich um Einfachbindungen mit nur geringem  $p\pi\text{--}d\pi$ -Bindungsanteil. Die Werte für  $\text{P}-\text{Cl}$ , die unter 1,0 liegen, deuten zunehmende polare Bindungsanteile an, die verständlich sind, da es sich in den Verbindungen  $\text{SPCl}_2(\text{SR})$  und  $\text{SPCl}(\text{SR})_2$  beim Chlor um das elektronegativste Element handelt. Die niedrige Bindungsordnung von  $\text{S}-\text{CH}_3$  dagegen ist auf Mangel an s-Anteil der Bindung<sup>3)</sup> zurückzuführen, der sich auch im Bindungswinkel von  $93^\circ$  äußert.

Da es sich bei den Substituenten  $\text{Cl}$  und  $\text{SCH}_3$  um zwei Elemente der zweiten Achterperiode handelt, so resultiert die starke Änderung von f  $\text{O}=\text{P}$  von 3,06 bzw. für f  $\text{S}=\text{P}$  von 1,54<sup>3)</sup> mdyn/Elektronegativitätsunterschied

<sup>7)</sup> H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. **273**, 34, 170 (1953); **275**, 210 (1954).

eins<sup>4</sup>). Aber auch  $f\text{P-Cl}$  und  $f\text{P-SCH}_3$  zeigen deutliche Abhängigkeit von der Summe der Elektronegativität aller Bindungspartner, wie Abb. 1 zeigt. Für  $f\text{P-Cl}$  geben beide Reihen einen einheitlichen Kurvenzug, während für  $f\text{P-SCH}_3$  beide stark auseinanderklaffen und die Einzelwerte sehr starke Abweichungen von dem eingezeichneten Kurvenzug aufweisen. Beide Kurvenzüge schwenken mit fallender Elektronegativität ungefähr auf die Werte ihrer Einfachbindungen nach SIEBERT<sup>7</sup>) ein (siehe Abbildung). Im

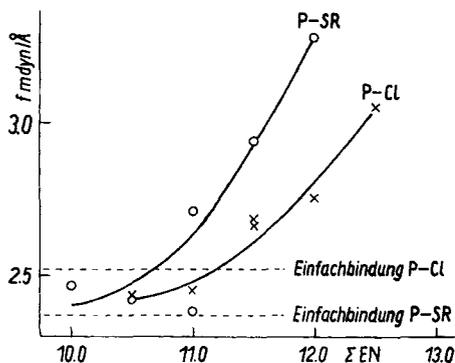


Abb. 1. Abhängigkeit der P-Cl- und P-SR-Kraftkonstanten von der Summe der Elektronegativitäten aller Partner

Gegensatz zu diesen liegen die meisten Werte von  $f\text{P-SCH}_3$  über den Werten von  $f\text{P-Cl}$  bei gleicher Elektronegativität der Partner, das heißt, sie weisen höhere Bindungsordnungen auf (Tab. 3). Hier macht sich mildernd die größere Elektronegativitätsdifferenz von P-Cl (0,9) gegenüber von P-SCH<sub>3</sub> (0,4) bemerkbar. Deshalb unterschreitet auch  $f\text{P-Cl}$  den Einfachbindungswert in Richtung auf polare Bindungsanteile.

In Tab. 4 sind schließlich noch die Summen aller Bindungsordnungen aufgenommen. Hier liegen die prozentualen Änderungen sehr viel niedriger (−8% bzw. −3%), da die P-SR-Bindungen höhere Bindungsordnungen haben als die P-Cl-Bindungen. Dies macht sich besonders in der Sulfidreihe bemerkbar und führt zu einer Steigerung der Gesamtbindungsordnung im SP(SR)<sub>3</sub>. Will man diesen Unterschieden noch eine Bedeutung zumessen, dann spricht es dafür, daß als zusätzlicher verstärkender Effekt die Resonanz von S=P mit P-SR hinzukommt. Bei der Diskussion von Bindungsordnungen muß in verstärktem Maße Kritik geübt werden, da mit der Einführung der „Einfachbindungen“ die Unsicherheit erhöht wird. Die in dieser Arbeit gegebenen Beispiele zeigen aber doch die Nützlichkeit der Betrachtungen und damit die Nützlichkeit dieser Begriffe.

**Experimentelles (OMBAREK ABOUL WAFÄ MOHAMED)**

Thiophosphorsäure-S-methylesterdichlorid  $\text{OPCl}_2(\text{SCH}_3)$  wurde nach HILGETAG, LEHMANN und FELDHEIM<sup>8)</sup> durch Erhitzen von  $\text{SPCl}_2(\text{OCH}_3)$  dargestellt; Ausbeute 78%,  $\text{Kp}_{-10}$  75°C.

$\text{OPCl}_2\text{SCH}_3$ : 7,31% C (ber. 7,28); 1,90 H (1,83); 18,9 P (18,78); 19,67 S (19,43); 43,0 Cl (42,98).

IR-Spektrum: 168 s, 190 sbr, 240 ss, 266 s, 295 ss, 322 st, 336 msch, 346 s, 412 ss, 454 s, 471 m, 513 s, 549 m, 565 sst, 583 sst, 597 m, 691 m, 731 st, 939 ss, 973 m, 1267 sst, 1322 s, 1429 m, 2832 ss, 2939 s, 3022 s.

RAMAN-Spektrum: 172(15), 190(25), 213(5), 238(15), 261(20), 298(8), 325(50), 347(50), 412(30), 453(100), 471(90), 512(3), 560(12), 586(8), 690(50), 727(12), 975(3), 1261(30), 1321(2), 1426(10), 2831(3), 2931(90), 3014(25).

In den Spektren sind die Linien des Ausgangsproduktes nicht mehr nachweisbar.

Dithiophosphorsäure-S,S-dimethylesterchlorid  $\text{SPCl}(\text{SCH}_3)_2$  wurde in einem 1-l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter unter Eiskühlung durch Eintropfen von Pyridin und Petroläther in eine Petrolätherlösung von  $\text{OPCl}_3$  und  $\text{HSCH}_3$  im Verhältnis 1:2 dargestellt.  $\text{Kp}_{0,8\text{mm}}$  60–61°C, Ausbeute 22%.

$\text{OPCl}(\text{SCH}_3)_2$ : 13,7 C (ber. 13,59); 3,6 H (3,4); 17,3 P (17,54); 36,5 S (36,32); 20,5 Cl (20,8).

IR-Spektrum: 170 s, 237 s, 315 m, 333 m, 349, s, 440 m, 480 sst, 506 m, 544 sst, 592 sst, 637 s, 697 m, 762 ss, 890 ss, 958 st, 1238 sst, 1313 st, 1425 st, 2828 m, 2920 st, 2992 m.

RAMAN-Spektrum: 135(5), 176(16), 237(50), 305(40), 328(14), 349(5), 446(100), 480 sch, 502(27), 538(3), 590(3), 700(80), 960(6), 1230(12), 1319(6), 1430(16), 2825(7), 2920(100), 2995(50).

Trithiophosphorsäure-S,S,S-trimethylester  $\text{OP}(\text{SR})_3$  wurde aus  $\text{OPCl}_3$  und Natriummercaptid in Toluol erhalten;  $\text{Kp}_{0,8\text{mm}}$  82–83°C; Ausbeute 75%.

$\text{OP}(\text{SCH}_3)_3$ : 18,96 C (ber. 19,13); 4,82 H (4,78); 16,25 P (16,46); 51,4 S (51,12).

IR-Spektrum: 174 s, 240 m, 315 m, 345 m, 447 s, 469 ss, 520 sch, 560 sst, 579 st, 691 m, 960 m, 1202 sst, 1313 m, 1428 m, 2832 ss, 2930 m, 3010 s.

RAMAN-Spektrum: 135(0), 170(15), 242(50), 295(20), 312(25), 343(32), 445(85), 465(4), 520 sch, 550(12), 579 sch, 695(100), 965(5), 1202(25), 1315(6), 1425(16), 2830(6), 2925(100), 3003(60).

Dithiophosphorsäure-S-methylesterdichlorid  $\text{SPCl}_2(\text{SCH}_3)$ . In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Gaseinleitungsrohr wird in  $\text{OPCl}_2(\text{SCH}_3)$  (0,5 Mol) unter Rühren portionsweise  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  (0,05 Mol, ungefähr 5 g/20 Min.) zugegeben und 2 Stunden weitergerührt. Nach dem Abkühlen wird von  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  abfiltriert. Das Produkt wird über eine Kolonne abdestilliert,  $\text{Kp}_{-10}$  83–84°C; Ausbeute 62%.

$\text{SPCl}_2(\text{SCH}_3)$ : 6,41 C (ber. 6,63); 1,61 H (1,66); 17,27 P (17,11); 35,45 S (35,43); 38,88 Cl (39,17).

IR-Spektrum: 216 s, 239 m, 281 s, 297 s, 376 ss, 411 st, 421 m, 475 ss, 505 sst, 540 st, 562 st, 641 ss, 690 s, 729 sst, 797 ss, 911 s, 936 s, 965 s, 1316 s, 1420 m, 1430 sch, 2829 ss, 2929 s, 3008 ss.

RAMAN-Spektrum: 154(14), 172(28), 203(13), 238(65), 280 sch, 293(20), 357(3), 411 (100), 477(1), 507(10), 541(5), 560(4), 643(0), 690(20), 727(20), 966(3), 1317(3), 1424(7), 2830(3), 2878(0), 2938(70), 3012(22).

<sup>8)</sup> G. HILGETAG, G. LEHMANN u. W. FELDHEIM, J. prakt. Chem. [4] 12, 1 (1960).

Trithiophosphorsäure-S,S-dimethylesterchlorid  $\text{SPCl}(\text{SCH}_3)_2$ . Unter Eiskühlung werden in einem 1 l-Dreihalskolben in 250 ml Petroläther 85 g  $\text{SPCl}_3$  (0,5 Mol) und 52 g  $\text{HS}(\text{SCH}_3)$  (1,1 Mol) tropfenweise mit einer Lösung von 79 g Pyridin (1 Mol) in 100 ml Petroläther umgesetzt. Nach Zugabe des Pyridins wird noch 4 Std. bei 5–10°C weitergerührt. Nach dem Abfiltrieren des Pyridinhydrochlorids wird das Lösungsmittel abdestilliert und das Reaktionsprodukt über eine Kolonne fraktioniert. Kp.<sub>0,8</sub> 78°C; Ausbeute 25%.

Als weitere Darstellungsmethode wurden 40,5 g  $\text{SP}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}$  (0,25 Mol) in einem 100 ml Dreihalskolben unter Rühren bei 110°C mit 22,2 g  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  (0,05 Mol) portionsweise versetzt und danach des Reaktionsgemisch 2 Stunden weitergerührt. Nach dem Abkühlen wird von  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  abfiltriert und das Produkt unter vermindertem Druck destilliert. Ausbeute: 25%.

$\text{SPCl}(\text{SCH}_3)_2$ : 12,6 C (ber. 12,46); 3,23 H (3,12); 15,9 P (16,08); 50,2 S (49,94); 18,2 Cl (18,41).

IR-Spektrum: 170 s, 210 m, 228 st, 278 sSch, 292 m, 408 st, 510 sst, 545 stSch, 560 sst, 637 ss, 695 st, 712 sst, 964 st, 1315 m, 1422 st, 2826 ss, 2926 m, 3006 s.

RAMAN-Spektrum: 134(8), 167(12), 207(20), 226(32), 270 sSch, 285(25), 407(100), 505(18), 542 sSch, 554(6), 690(50), 710 mSch, 960(3), 1313(3), 1419 (10), 2820(3), 2912(70), 3002(20).

Tetrathiophosphorsäuretrimethylester  $\text{SP}(\text{SCH}_3)_3$ . Der bekannte Ester wurde aus Trimethylorthothio-ameisensäureester und  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  dargestellt. In einem 200-ml-Zweihalskolben wurden 22 g  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  (0,05 Mol) bei 110°C mit 51 g  $\text{HC}(\text{SCH}_3)_3$  (0,33 Mol) eine Stunde lang umgesetzt. Das tiefbraune Reaktionsprodukt wird sofort einer Vakuumdestillation unterworfen, wobei der Ester von 126–132°C bei 0,2 mm übergeht. Er wurde nochmals über eine Kolonne destilliert. Kp.<sub>0,2</sub> 129–130°C; Fp. 27–28°C. Ausbeute 65%.

$\text{SP}(\text{SCH}_3)_3$ : 17,2 C (ber. 17,73); 4,3 H (4,41); 15,1 P (15,17); 62,8 S (62,7).

IR-Spektrum: 168 m, 200 s, 215 s, 299 m, 381 ss, 405 s, 530 sst, 545 sst, 690 sst, 700 stSch, 960 st, 1311 st, 1420 st, 2824 s, 2855 sch, 2920 st, 2996 m.

RAMAN-Spektrum: 138(3), 168(10), 200(20), 215 sch, 245(20), 294(15), 405(100), 520(15), 542(7), 694(50), 960(3), 1310(3), 1429(5), 2820(3), 2860(0), 2921(100), 2997(25).

Analysenverfahren: Kohlenstoff und Wasserstoff wurden durch Verbrennen bestimmt. Alle anderen Elemente wurden nach Aufschluß in der PARR-Bombe bestimmt. Phosphat gravimetrisch als  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ , Schwefel als Bariumsulfat, während die Chlorionen potentiometrisch mit Silbernitrat erfaßt wurden.

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman-Spektrometer, Modell IR 11/12 aufgenommen, die RAMAN-Spektren mit einem RAMAN-Spektrometer Cary, Modell 81.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Wissenschaftsministerium für die Bereitstellung der Spektrometer und dem Fonds der chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Stuttgart, Universität, Institut für Anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juli 1970.

Anschr. d. Verf.: Dr. O. ABOUL WAFI, Dr. A. LENTZ und Prof. Dr. J. GOUBEAU  
Inst. f. Anorgan. Chemie d. Univ. Stuttgart  
7 Stuttgart, Schellingstr. 26