

Über die Reaktion der Phosphorsulfide P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_7 und P_4S_{10} mit Ammoniak und Aminen

Von E. FLUCK und H. BINDER

Mit 5 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die Reaktionen der Phosphorsulfide P_4S_3 , P_4S_5 und P_4S_7 mit Methylamin führt u. a. zu Amiden niedriger Thiophosphorsäuren, die P—H-Bindungen enthalten. P_4S_{10} reagiert mit flüssigem Methylamin zu Thiophosphorsäure-trismethylamid und den Methylammoniumsalzen des Dithiophosphorsäure-bis-methylamids, des Trithiophosphorsäure-methylamids sowie der Tetrathiophosphorsäure. Es werden die P-Resonanzspektren der Lösungen der vier genannten Phosphorsulfide in Ammoniak, Methylamin und einigen anderen Aminen mitgeteilt und diskutiert.

Summary

The reactions of the phosphorus sulfides P_4S_3 , P_4S_5 , and P_4S_7 with methylamine yield amides of low thio acids of phosphorus containing P—H bonds besides other products. P_4S_{10} reacts with liquid methylamine to give thiophosphoric tris-methylamide, and the methylammonium salts of dithiophosphoric bis-methylamide, trithiophosphoric methylamide, and tetrathiophosphoric acid. The P—NMR spectra of solutions of the four phosphorus sulfides mentioned above in ammonia, methylamine and some other amines are described and interpreted.

Die Umsetzungen der Phosphorsulfide P_4S_3 ¹⁾, P_4S_5 ²⁾ und P_4S_7 ³⁾ mit flüssigem Ammoniak wurden von BEHRENS et al. eingehend studiert. Die Reaktion von P_4S_{10} mit Ammoniak oder Aminen wurde dagegen seit den Arbeiten von STOCK⁴⁾ keiner ganzheitlichen Untersuchung mehr unterzogen. Bei Temperaturen $< -33^\circ\text{C}$, die BEHRENS et al. bei ihren Versuchen wählten, tritt dabei nur eine teilweise Solvolyse der ursprünglichen Molekeln ein. Werden die Phosphorsulfide dagegen im Bombenrohr bei höheren

¹⁾ H. BEHRENS u. L. HUBER, Chem. Ber. **93**, 921 (1960).

²⁾ H. BEHRENS u. L. HUBER, Chem. Ber. **92**, 2252 (1959).

³⁾ H. BEHRENS u. K. KINZEL, Z. anorg. allg. Chem. **299**, 241 (1959).

⁴⁾ A. STOCK u. B. HOFFMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 1967 (1906); **36**, 314 (1903).

Temperaturen mit überschüssigem flüssigem Ammoniak behandelt, so tritt ein weitergehender Abbau der Molekeln ein. Da sich die kernmagnetische ^{31}P -Resonanzspektroskopie als ideale Methode für die Analyse komplexer Reaktionsgemische anbietet, studierten wir die Reaktion zwischen den verschiedenen Phosphorsulfiden und Ammoniak bzw. Aminen auf diese Weise.

In den meisten Fällen zogen wir Methylamin und andere Amine dem Ammoniak vor, da sich in diesen Medien konzentriertere Lösungen als in flüssigem Ammoniak herstellen lassen. Im Fall von P_4S_3 wurde auch eine Lösung in flüssigem Ammoniak untersucht. Die Struktur des dabei beobachteten Spektrums war die gleiche wie die des Spektrums einer Lösung von P_4S_3 in Methylamin, d. h. die Reaktionen verliefen analog. Für die übrigen Phosphorsulfide gilt wahrscheinlich das Gleiche.

Die resonanzspektroskopischen Untersuchungen zeigten zunächst, daß in den Reaktionsgemischen, die bei den Umsetzungen der Phosphorsulfide mit überschüssigem Amin bzw. Ammoniak entstehen, jeweils nur einige wenige Produkte vorliegen. Die in den Spektren auftretenden Resonanzlinien ließen sich fast ausnahmslos zuordnen, nachdem einzelne Reaktionsprodukte isoliert und durch ihre chemischen Verschiebungen charakterisiert worden waren. Die Natur der restlichen Reaktionsprodukte ergab sich aus der Analyse und dem Vergleich der Spektren der Lösungen der vier Phosphorsulfide und deren quantitativer Auswertung.

P_4S_3

Die Molekel des Tetraphosphortrisulfids, deren Modell in Abb. 1 gezeigt ist, hat einen pyramidalen Bau. Die Abstände $P-S$ und $P-P$ betragen $2,090 \pm 0,005$ bzw. $2,235 \pm 0,005$ Å, die Bindungswinkel sind $S-P-S$ $99,4^\circ$, $P-S-P$ $103,0^\circ$, $S-P-P$ $103,1^\circ$ und $P-P-P$ 60° ⁵⁾.

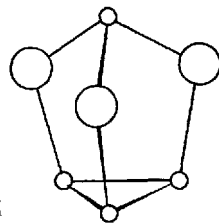


Abb. 1. Modell der P_4S_3 -Molekel

Kondensiert man auf P_4S_3 Methylamin auf und erwärmt die Reaktionsmischung im zugeschmolzenen Bombenrohr auf Zimmertemperatur, so bildet sich eine dunkelrotbraune Lösung. Das ^{31}P -Resonanzspektrum einer solchen frischen Lösung ist in Abb. 2a gezeigt. Es besteht aus den beiden Dubletts CF und DG (die Linienbezeichnungen beziehen sich hier

⁵⁾ Y. C. LEUNG, J. WASER, S. VAN HOUTEN, A. VOS, G. A. WIEGERS u. E. H. WIEBENGA, Acta crystallogr. [Copenhagen] **10**, 574 (1957).

und im folgenden Text auf die Angaben in Tab. 1 und Abb. 2) mit den chemischen Verschiebungen $-47,4 \pm 1,0$ und $-58,1 \pm 1,0$ ppm und den drei Linien A, K und L. Die Intensitätsverhältnisse der Linien sind bei Spektren verschiedener Ansätze gleich. Dasselbe gilt für die Spektren der Lösungen von P_4S_5 und P_4S_7 in Methylamin, nicht jedoch für die Spektren der Lösungen von P_4S_{10} (vgl. unten).

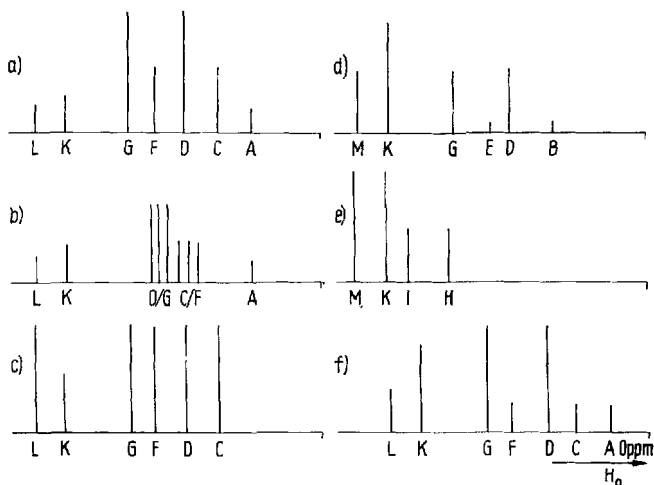


Abb. 2. ^{31}P -Resonanzspektren der Lösungen von a) P_4S_3 in Methylamin wenige Stunden nach der Herstellung, b) P_4S_3 in N-deutertem Methylamin, CH_3ND_2 , wenige Stunden nach der Herstellung, c) P_4S_3 in Methylamin, wenige Stunden nach der Herstellung, d) P_4S_7 in Methylamin, e) P_4S_{10} in Methylamin, f) P_4S_3 in Ammoniak

Die beiden Dubletts CF und DG sind von Phosphoratomen verursacht, die direkt mit Wasserstoffatomen verbunden sind. Dafür sprechen schon die Kopplungskonstanten von CF 542 Hz bzw. DG 485 Hz. Daß es sich tatsächlich um eine durch P—H-Kopplung hervorgerufene Aufspaltung handelt, konnten wir auf folgendem Wege streng beweisen. Löst man P_4S_3 nicht in gewöhnlichem, sondern in N-deutertem Methylamin, CH_3ND_2 , so erhält man ein P-Resonanzspektrum, in dem die beiden Dubletts CF und DG durch 1:1:1-Tripletts ersetzt sind (Abb. 2 b). Die Verschiebungen der Dubletts und Tripletts, d. h. die Zentren der Multipletts in beiden Spektren, sind innerhalb der Meßgenauigkeit gleich. Damit ist eindeutig gezeigt, daß an Stelle der Verbindungen mit P—H-Bindungen die entsprechenden P-deutierten Verbindungen entstanden sind. Die Kopplungskonstanten J_{DP} betragen 83 Hz bzw. 75 Hz, d. s. $\approx 1/6,5$ der Kopplungskonstanten J_{HP} der entsprechenden Wasserstoffverbindungen⁶⁾.

⁶⁾ E. FLUCK u. H. BINDER, Z. Naturforsch. **22b**, 805 (1967).

Tabelle 1

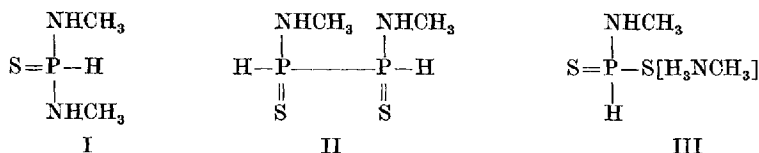
Verschiebungen $\delta_{31P}^{a)}$ der Linien, die in den ^{31}P -Resonanzspektren von Lösungen der Phosphorsulfide in flüssigem Methylamin, CH_3NH_2 , auftreten [Fehlerbreite ± 1 ppm]

Linie	δ_P [ppm]			
	P_4S_3	Phosphorsulfide P_4S_5	P_4S_7	P_4S_{10}
A	-24,3			
B			-33,1	
C ^b	-36,2	-36,6		
D ^b	-48,1	-48,6	-48,6	
E			-54,8	
F ^b	-58,5	-59,2		
G ^b	-68,1	-69,0	-68,1	
H				-70,3
I				-84,6
K	-90,2	-91,5	-90,9	-92,0
L	-101,2	-102,0		
M			102,5	-104,0

a) bezogen auf 85proz. wäßrige Orthophosphorsäure als äußeren Standard.

b) Die Linien C und F bzw. D und G sind Komponenten von Dubletts. Die aus den P-Spektren ermittelten Kopplungskonstanten betragen $J_{HP}(CF)$ 542 Hz, $J_{HP}(DG)$ 510 Hz.

Aus der Größe der Kopplungskonstanten J_{HP} von 542 bzw. 485 Hz geht hervor, daß die beiden fraglichen Phosphoratome die Koordinationszahl 4 haben⁷⁾. Berücksichtigt man, daß P—S—P-Bindungen in flüssigem Methylamin instabil sind, so sind die folgenden Reaktionsprodukte denkbar:

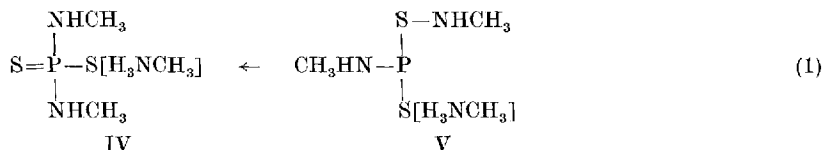


Von diesen Möglichkeiten kann III nahezu mit Sicherheit ausgeschlossen werden, da für eine derartige Verbindung die Resonanz bei wesentlich niedrigeren Feldstärken erwartet werden sollte. Wir haben das Dublett CF versuchsweise der Verbindung I, das Dublett DG der Verbindung II zugeschrieben.

Von den neben den beiden Dubletts im Spektrum auftretenden drei Linien A, K und L nimmt die Intensität der zuletzt genannten Linie im

⁷⁾ E. FLUCK, Die kernmagnetische Resonanzspektroskopie und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie, S. 209, Berlin-Heidelberg 1963.

Laufe der Zeit ab. Gleichzeitig nimmt die Intensität der Linie K zu. Nach einigen Wochen ist die Linie L gänzlich verschwunden. Diese Erscheinung ist so zu interpretieren, daß sich die Substanz, die die Linie L verursacht, allmählich in die Substanz umwandelt, die die Linie K hervorruft. Letztere rührt von der Verbindung IV her, die wir als einzige aus dem Reaktionsgemisch isolieren konnten und deren Lösung in flüssigem Methylamin eine chemische Verschiebung von $\delta = -91,5 \pm 1,0$ ppm aufweist.



Die Linie L könnte von einer hypothetischen Verbindung V verursacht sein, die sich langsam in IV umwandelt. — Die Natur der der Resonanzlinie A zuzuordnenden Verbindung ist unbekannt.

Da in den postulierten bzw. isolierten Reaktionsprodukten I, II und IV auf ein Phosphoratom ein oder zwei Schwefelatome entfallen, muß die Lösung noch in anderer Form Phosphor enthalten, damit die Materialbilanz, die ein Phosphor/Schwefel-Verhältnis von

Tabelle 2
Verschiebungen $\delta_{31\text{P}}$ ^{a)}
der Linien, die im ³¹P-
Resonanzspektrum
einer Lösung von P₄S₃
in flüssigem Ammoniak
auftreten
[Fehlerbreite ± 1 ppm]

Linie	δ_{P} [ppm]
A	-12,2
C ^b	-25,6
D ^b	-35,6
F ^b	-48,3
G ^b	-56,6
K	-80,9
L	-91,0

a) bezogen auf 85proz.
wäßrige Orthophosphor-
säure als äußeren Stan-
dard.

b) die Linien C und F
bzw. D und G sind Kom-
ponenten von Dubletts.
Die Kopplungskonstanten
betragen $J_{\text{HP}}(\text{CF})$ 552 Hz,
 $J_{\text{HP}}(\text{DG})$ 510 Hz (dem P-
Spektrum entnommen)

4:3 fordert, gewahrt bleibt. Im P-Resonanzspektrum konnten jedoch keine weiteren Resonanzlinien entdeckt werden. Dies erinnert an die ebenfalls rotbraunen Lösungen von P_4/KPH_2 in Dimethylformamid, bei denen in einer Reihe von Fällen von uns und anderen trotz hoher Phosphorkonzentration keine Signale beobachtet werden konnten⁸⁾.

Das ^{31}P -Resonanzspektrum einer Lösung von P_4S_3 in flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur ist in Abb. 2f gezeigt. Es hat die gleiche Struktur wie das Spektrum einer Methylaminlösung, so daß auf den gleichen Verlauf von Ammonolyse und Aminolyse geschlossen werden kann. Die Verschiebungen der entsprechenden Resonanzlinien sind in Tab. 2 verzeichnet.

Außer mit Methylamin führten wir die Aminolyse des Tetraphosphor-trisulfids auch mit anderen Aminen aus:

Dimethylamin und Diäthylamin ergeben Reaktionsprodukte, die in überschüssigem Amin weitgehend unlöslich sind, so daß keine P-NMR-Spektren erhalten werden können. Dagegen sind die Produkte der Umsetzung von P_4S_3 mit Benzylamin und Cyclohexylamin in überschüssigem Amin löslich. Die Resonanzspektren dieser Lösungen zeigen im wesentlichen 2 Dubletts und ein Singulett, deren Intensitätsverhältnisse weitgehend denen entsprechen, die im Spektrum der Lösung von P_4S_3 in Methylamin beobachtet werden. Daraus geht hervor, daß die Aminolyse in den drei Fällen gleichartig verläuft. Die Verschiebungen entsprechender Linien sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3
Verschiebungen δ_{31P} ^{a)} der Linien,
die in den ^{31}P -Resonanzspektren
von P_4S_3 -Lösungen in Benzylamin
und Cyclohexylamin auftreten
[Fehlerbreite $\pm 1,5$ ppm]

Linie ^b	δ_P [ppm]	
	P_4S_3 in überschüssigem $C_6H_5CH_2NH_2$	$C_6H_{11}NH_2$
A	—	—
C	—28,5	—22,1
D	—42,3	—35,4
F	—49,6	—43,6
G	—61,8	—55,3
K	—84,5	—77,7
L	—	—

a) bezogen auf 85proz. wäßrige Orthophosphorsäure als äußeren Standard.

b) Die Bezeichnung der Linien bezieht sich auf Tab. 1 und Abb. 2.

P_4S_5

Tetraphosphorpentasulfid hat die in Abb. 3 wiedergegebene asymmetrische Struktur. Die Bindungslängen sind $P-P$ $2,21 \pm 0,025$, $P-S$ $2,08 \pm 0,025$ bis $2,19 \pm 0,025$ und $P=S$ $1,94 \pm 0,02$ Å⁹⁾.

⁸⁾ Vgl. F. KNOLL u. G. BERGERHOFF, Mh. Chem. **97**, 808 (1966).

⁹⁾ S. VAN HOUTEN u. E. H. WIEBENGA, Acta crystallogr. [Copenhagen] **10**, 156 (1957).

Die rotbraune Lösung, die P_4S_5 beim Auflösen in flüssigem Methylamin bei Zimmertemperatur bildet, zeigt unmittelbar nach der Herstellung das in Abb. 2c wiedergegebene P-Resonanzspektrum. Mit Ausnahme der Linie A enthält es alle Resonanzlinien, die auch im Spektrum einer Lösung von P_4S_3 in Methylamin auftreten. Lediglich die Intensitätsverhältnisse der ein-

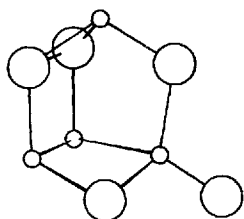


Abb. 3. Modell der P_4S_5 -Molekel

zelnen Linien bzw. Dubletts sind verändert. Daraus ist zu entnehmen, daß bei der Umsetzung von P_4S_5 mit Methylamin die gleichen Reaktionsprodukte wie bei der Umsetzung von P_4S_3 gebildet werden, wenn man von dem der Linie A entsprechenden Reaktionsprodukt absieht, das im Falle von P_4S_3 in verhältnismäßig geringer Menge auftritt. Die Intensität der Linie K (von der Verbindung IV herrührend) nimmt im Laufe der Zeit wieder auf Kosten der Linie L zu, bis letztere nach einigen Wochen vollkommen verschwunden ist.

P_4S_7

Ein Modell der Tetraphosphorheptasulfid-Molekel ist in Abb. 4 gezeigt. Die Abstände sind $P-P$ $2,35 \pm 0,01$, $P-S$ $2,08 \pm 0,01$ und $P=S$ $1,95 \pm 0,02$ Å¹⁰⁾¹¹⁾.

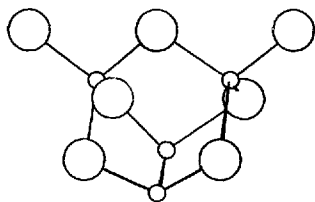


Abb. 4. Modell der P_4S_7 -Molekel

Auch P_4S_7 löst sich bei Zimmertemperatur in Methylamin mit rotbrauner Farbe. Im ^{31}P -Resonanzspektrum der Lösung (Abb. 2d) treten wieder das Dublett DG und die Linie K auf, die auch in den Umsetzungsprodukten von P_4S_3 und P_4S_5 mit Methylamin vorhanden sind und die wir den Verbindungen II und IV zugeordnet haben. Daneben sind zwei intensitäts-

¹⁰⁾ A. VOS u. E. H. WIEBENGA, Acta crystallogr. [Copenhagen] **8**, 217 (1955).

¹¹⁾ A. VOS u. E. H. WIEBENGA, Acta crystallogr. [Copenhagen] **9**, 92 (1956).

schwache Linien, B und E, bei $\delta = -33,1 \pm 1,0$ ppm und $-54,8 \pm 1,0$ ppm vorhanden, deren Herkunft ungeklärt ist. Die intensitätsstarke Linie M hat zwar innerhalb der Meßgenauigkeit und bei Berücksichtigung möglicher kleiner Einflüsse, die die Änderung des Mediums haben kann, die gleiche Verschiebung wie die Linien L der oben diskutierten Spektren. Da sie aber im Gegensatz zu jenen im Laufe der Zeit nicht an Intensität verliert, muß angenommen werden, daß L und M Resonanzlinien verschiedenartiger Phosphoratome sind. Im Falle der Linie M handelt es sich, wie später gezeigt ist, um die Resonanzlinie des Methylammoniumsalzes des Amids der Tri-thiophosphorsäure, VIII, das sich aus dem gegenüber P_4S_3 und P_4S_5 schwefelreicheren Tetraphosphorheptasulfid bildet.

P_4S_{10}

Tetraphosphordekasulfid hat die durch Abb. 5 dargestellte Struktur. Der P—S-Abstand beträgt $2,08 \pm 0,01$ Å, der P=S-Abstand $1,95 \pm 0,015$ Å¹⁰).

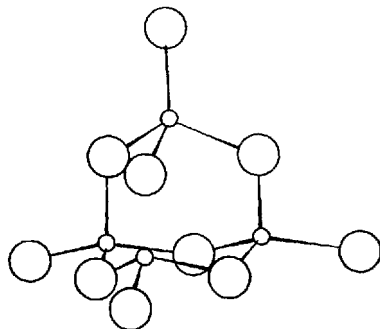
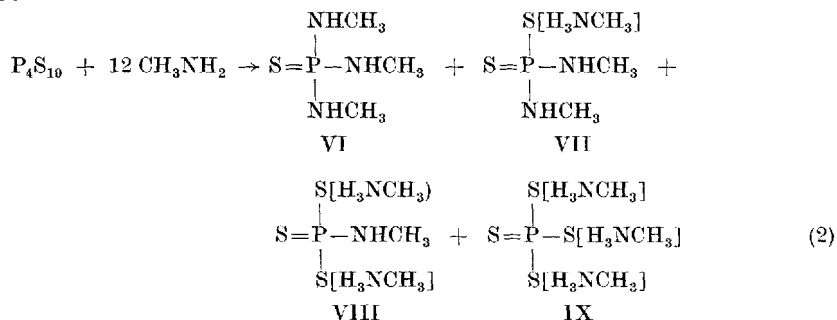
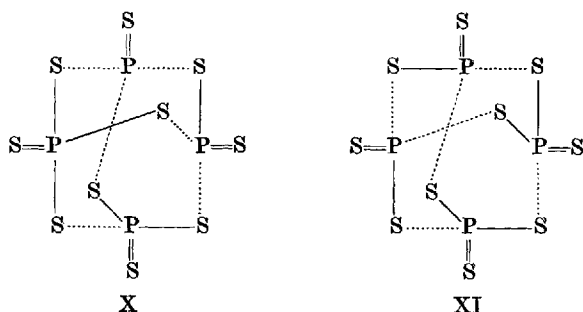


Abb. 5. Modell der P_4S_{10} -Molekel

Im Gegensatz zu den niederen Phosphorsulfiden löst sich P_4S_{10} in Methylamin mit grüngelber Farbe. Im ^{31}P -Resonanzspektrum der Lösung treten vier einzelne Linien auf, deren Intensitätsverhältnisse von den Versuchsbedingungen abhängen. Dieses Verhalten ist leicht zu verstehen. Bei Öffnung aller P—S—P-Brücken sind die vier Reaktionsprodukte der Gl. (2) denkbar:



Treten die Verbindungen VI–IX in dem durch Gl. (2) beschriebenen Molverhältnis 1:1:1:1 auf, so erfolgte die Spaltung der Molekel P_4S_{10} in der Weise, wie es Formelbild X andeutet.



Es sind jedoch vier weitere Abbaumöglichkeiten denkbar, von denen eine, bei der nur zwei Reaktionsprodukte entstehen, beispielsweise durch Formelbild XI dargestellt werden kann.

Die 5 Abbaumöglichkeiten der P_4S_{10} -Molekel durch Methylamin werden durch das folgende Schema beschrieben:

Molverhältnisse				
VI:VII:VIII:IX				
1.	1	1	1	1
2.	0	3	0	1
3.	0	2	2	0
4.	2	0	0	2
5.	1	0	3	0

In allen Fällen ist das Atomverhältnis $P:S = 4:10$ gewahrt, und in allen Fällen werden pro P_4S_{10} -Molekel 12 Molekeln Methylamin verbraucht. Je nach den Versuchsbedingungen treten die möglichen Abbaureaktionen in verschiedenem Ausmaß nebeneinander auf, was die bei verschiedenen Ansätzen beobachteten unterschiedlichen Molverhältnisse der Reaktionsprodukte und damit der Intensitätsverhältnisse der Resonanzsignale erklärt.

Aus den bei den Umsetzungen von P_4S_{10} mit überschüssigem Methylamin erhaltenen Reaktionsgemischen konnten wir bisher nur die Verbindungen VI und VII analysenrein isolieren¹²⁾. Ihre chemischen Verschiebungen betragen in flüssigem Methylamin $-70,3 \pm 1,0$ bzw. $-92,0 \pm 1,0$ ppm, so daß die Herkunft der Resonanzlinien H und K geklärt war. Die Verschiebung der Linie I stimmt mit der chemischen Verschiebung einer wäßrigen Lösung von $Na_3[PS_4]$ überein und kann daher der Verbindung IX zugeordnet werden. Die Resonanzlinie M wird offenbar von der Verbindung VIII verursacht. Diese Zuordnung der Resonanzlinien konnte durch eine quantitative

¹²⁾ Vgl. A. C. BUCK, J. D. BARTLESON u. H. P. LANKELMA, J. Amer. chem. Soc. **70**, 744 (1948).

Auswertung der Spektren erhärtet werden. Aus den bei vier verschiedenen Ansätzen erhaltenen Spektren ergaben sich Molverhältnisse der Verbindungen VI–IX, bei denen das Verhältnis $P:S = 4:10$ sehr genau gewahrt war.

Experimentelles

P_4S_3 , P_4S_5 und P_4S_7 wurden nach BRAUER¹³⁾ dargestellt, das handelsübliche P_4S_{10} durch Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff gereinigt.

Die Phosphorsulfide wurden in etwa 35 cm lange Bombenrohre mit 15 mm $\varnothing$ gefüllt. In die auf -70°C gekühlten Rohre wurde dann nach vorherigem längerem Durchspülen mit getrocknetem Stickstoff Methylamin bzw. Ammoniak einkondensiert. Die Gase waren in langen BaO-Trockenrohren sorgfältig getrocknet worden. War ein Molverhältnis Phosphorsulfid/Methylamin bzw. Phosphorsulfid/Ammoniak von etwa 1/20 bis 1/30 erreicht, so wurde das Bombenrohr zugeschmolzen und bei Zimmertemperatur geschüttelt bis völlige Lösung der Phosphorsulfide eingetreten war. Die Dimension der Bombenrohre erlaubte die Aufnahme der Spektren der Reaktionsgemische ohne vorherige Öffnung.

Die ^{31}P -Resonanzspektren wurden mit einem Varian-HR 60-Instrument aufgenommen (Resonanzfrequenz 24,3 MHz).

Methylammoniumsalz des Dithiophosphorsäure-bis-methylamids (VII): Auf 10 g P_4S_3 , die sich in einem Bombenrohr befinden, wird in der oben angegebenen Weise 14 g Methylamin aufkondensiert. Das Rohr wird anschließend zugeschmolzen und bei Raumtemperatur 24 Stunden geschüttelt. Danach gießt man den Inhalt des Rohres in 200 ml frisch destilliertes Chloroform und filtriert unter Luftabschluß vom festen Rückstand ab. Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer eingengt, wobei ein hellgelbes Öl zurückbleibt. Beim Stehen kristallisiert farbloses VII aus, das auf einer Glasfritte von öligen Anteilen befreit und auf einem Tonteller im Exsikkator über CaCl_2 getrocknet wird. Fp. 175 bis 178°C . Ausbeute: 15–20%, bezogen auf P. An der Luft zerfließt VII.

Analyse: $[(\text{CH}_3\text{NH})_2\text{PS}_2][\text{H}_3\text{NCH}_3]$, gef.: C 19,01 (ber.: 19,24); H 7,43 (7,54); P 16,12 (16,54); N 21,72 (22,44); S 33,8 (34,24).

Thiophosphorsäure-tris-methylamid (VI)¹⁴⁾: 22 g P_4S_{10} werden wie vor beschrieben mit 31 g Methylamin in einem Bombenrohr zur Reaktion gebracht. Nach wenigen Stunden ist vollständige Lösung eingetreten. Das Bombenrohr wird dann geöffnet, überschüssiges Methylamin unter Feuchtigkeitsausschluß verdampft und der Rückstand mit Chloroform extrahiert. Nach dem Einengen der chloroformischen Lösung im Rotationsverdampfer bleibt ein hellgelbes Öl zurück, aus dem sich nach etwa 2 Tagen farblose Kristalle von VI abzuscheiden beginnen. Sie werden auf einer G 3-Fritte von dem Öl abgetrennt und im Exsikkator auf einem Tonteller über CaCl_2 getrocknet. VI ist an der Luft beständig. Fp. 105/106°C. Die Ausbeute beträgt 10–15%, bezogen auf P.

Analyse: $\text{SP}(\text{NHCH}_3)_3$, gef.: C 23,39 (ber.: 23,52); H 7,75 (7,90); P 20,39 (20,22); N 27,50 (27,43); S 20,76 (20,93).

¹³⁾ G. BRAUER, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Band I, S. 504, Stuttgart 1960.

¹⁴⁾ VI wurde früher schon aus SPCl_3 und CH_3NH_2 dargestellt: R. L. ARCENEUX, J. G. FRICK, E. K. LEONARD u. J. D. REID, J. org. Chemistry 24, 1419 (1959).

Herrn Prof. Dr. H. WOLFF, Heidelberg, danken wir für die Überlassung von N-deutertem Methylamin, dem Landesgewerbeamt Baden-Württemberg, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. September 1967.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Professor Dr. Günther Rienäcker, 1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5; für den Anzeigenteil: DEWAG-Werbung Leipzig, 701 Leipzig, Brühl 34–40, Ruf 29740. Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 6; Verlag: Johann Ambrosius Barth, 701 Leipzig, Salomonstraße 18B; Fernruf: 25245. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 1388 des Presseamtes beim Vorsitzenden des Ministerrates der DDR



Printed in Germany

Druck: Paul Dünnhaupt KG, 437 Köthen (IV/5/1) L 104/68