

**Dialkylphosphinsäureazide II** [1, 2]

Von HORST FR. SCHRÖDER und JOACHIM MÜLLER

Marburg/Lahn, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität

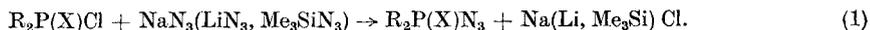
**Inhaltsübersicht.** Die Dialkylphosphinsäureazide des Typs  $R_2PXN_3$  wurden mit  $X = O, S, Se$  bzw.  $R = Phenyl, Ethyl$  und Methyl[ $^2H_3$ ] dargestellt. Die Eigenschaften, Massenspektren, Schwingungsspektren und NMR-Daten werden mitgeteilt und diskutiert. Zusätzlich wurden die entsprechenden Ausgangsverbindungen  $[(CH_3)_2PS]_2$  und  $R_2PXCl$  aufgenommen.

**Dialkylphosphinic Azides. II**

**Abstract.** The title compounds with  $X = O, S, Se$  and  $R = Phenyl, Ethyl, and Methyl[^2H_3]$  were prepared and recorded by mass, vibrational and n.m.r. spectroscopy. The spectra are discussed in relation to the parent compounds  $[(CH_3)_2PS]_2$  and  $R_2PXCl$ , which are also recorded.

**Einleitung**

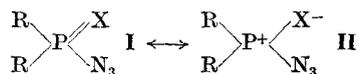
Bisher waren auf dem Gebiet der Dialkylphosphinsäureazide nur die symmetrischen Oxo- und Thioverbindungen [1–9] bekannt, wobei die Darstellung nach Gl. (1) aus dem Chlorid und Natriumazid oder Lithiumazid [8] und Trimethylsiliciumazid [6] erfolgte.



Als Lösungsmittel wurden Pyridin oder Acetonitril bei den Oxo- und Aceton bei den Thioverbindungen verwendet. Schwingungsspektroskopische Daten wurden nur selten mitgeteilt; ausführliche IR-, Raman-, NMR- und massenspektroskopische Untersuchungen nur in einer Arbeit [1]. Vor kurzem berichteten wir über die Untersuchungen einiger dieser Verbindungen mit  $^{15}N$ -Markierung [10].

Es erschien wichtig zu untersuchen, ob sich die nur an zwei Beispielen gewonnenen Ergebnisse [1] verallgemeinern lassen. Zu diesem Zweck wurden die Phenyl-derivate, die analogen Selenophosphinsäureazide und ein Teil der Verbindungen deuteriummarkiert dargestellt und charakterisiert.

Bei den Seleno-Verbindungen war der Anteil der Grenzstrukturen **I** und **II** von besonderem Interesse; dieser unterscheidet sich bei den Oxo- und Thioverbindungen stark.

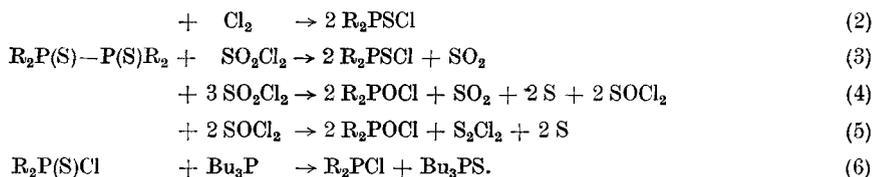


Durch Kraftkonstantenberechnungen wurde letzteres von GOUBEAU u. Mitarb. [11] bei anderen Phosphorverbindungen ebenfalls gefunden.

## Darstellung und Eigenschaften

<sup>2</sup>H-markierte Dialkylphosphinsäurederivate

Bis(dimethyl)diphosphindisulfid wird nicht nur häufig als Ausgangsverbindung zur Darstellung von Dialkylphosphinsäure-, Dialkylthiophosphinsäure- [12] und Dialkylphosphor-Derivaten [13] verwendet (Gl. (2)–(6)), sondern fand auf Grund seiner Struktur [14] sowohl schwingungs- als auch NMR-spektroskopisches Interesse.



Die deuterierte Verbindung wurde daher an den Anfang dieses Berichts gestellt. Sie läßt sich entsprechend nach NIEBERGALL u. Mitarb. [15] unter Verwendung von Brommethan[<sup>2</sup>H<sub>3</sub>] in Form weißer, langer Nadeln erhalten. Die physikalischen Eigenschaften, eine kurze Charakterisierung des Lösungsverhaltens und der Hydrolyseempfindlichkeit und die Ausbeute bei der Darstellung sind in Tab. 1 aufgetragen. In Tab. 1 sind auch die Eigenschaften der Titelverbindungen zusammengefaßt. Bei den Oxo- und Thioverbindungen erfolgte die Darstellung der Chloride nach Gl. (3) bzw. (5) [12], die der deuterierten Azide aus den Chloriden und Natriumazid nach Gl. (1). Alle dargestellten Azide explodieren weder auf Schlag noch beim Erhitzen mit der freien Flamme, sondern verbrennen langsam. Die Verbrennungsgeschwindigkeit an der Luft ist abhängig vom Siedepunkt bzw. der Molekülgröße.

Tabelle 1 Darstellung und Eigenschaften der Phosphinsäurederivate

Verbindung	Schmelz- p. °C	Siede- punkt <sup>a)</sup> °C/mm Hg	Farbe <sup>b)</sup>	Hydro-/Licht- lyse- Empfindlichk.	Löslichk. in unpol./pol. Lösungsm.	Aus- beute %	Literatur zur un- mark. Ver- bindung
[(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PS] <sub>2</sub>	236–238		weiß	— —	— —	86	[12, 15, 53]
(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> POCl	73–74		weiß	++	—	80	[12]
(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PSCI	≈ 25	58–59/5	farblos	+	—	83	[12]
(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PON <sub>3</sub>		48/1	farblos	+	— —	74	[1]
(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PSN <sub>3</sub>	72		weiß	—	— —	95	[1]
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PSeCl	15–17	52/1,5	farblos	++	++	95	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PSeBr	23–24	61/1,5	s. gelb	+	+	52	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PSeN <sub>3</sub>	69–70		farblos	+	+	71	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PSeN <sub>3</sub>		97/2,5	farblos	+	+	67	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PSeCl		140/0,01	s. gelbgrün	+	—	80	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PSeN <sub>3</sub>	25	Zers.	weiß	+	+	45	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PSN <sub>3</sub>		Zers.	farblos	— —	—	95	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PON <sub>3</sub>		138–140/ 0,01	s. gelb	— —	—	++	

<sup>a)</sup> 1 mm Hg = 1,33 mbar

<sup>b)</sup> Die Abkürzungen sind: s. schwach; ++ sehr groß bzw. sehr gut; — — sehr schwach bzw. sehr schlecht

### Dialkylselenophosphinsäurederivate

Bei den Selenverbindungen führt die Oxydation der entsprechenden dreiwertigen Phosphorverbindungen mit elementarem Selen in zum Teil sehr guten Ausbeuten zu den gewünschten Ausgangsverbindungen. Diese Bromide oder Chloride müssen infolge ihrer großen Empfindlichkeit unter Lichtausschluß und bei 0°C mit  $\text{NaN}_3$  umgesetzt werden. Die Aufarbeitung zur reinen Verbindung muß ohne zeitliche Verzögerung angestrebt werden, da Spuren von Verunreinigungen die Zersetzung unter Rotfärbung katalysieren. Die rasche Zersetzung z. B. bei Luftzutritt wird durch Tageslicht verstärkt. Auch beim Verbrennen hinterlassen diese Verbindungen elementares, rotes Selen.

Während die Darstellung des Diethylselenophosphinsäurechlorids in der Literatur [16] erwähnt ist, fehlt diese für die Methylverbindung, obwohl das Photoelektronenspektrum bekannt ist [17].

### Diphenylphosphinsäureazide

Vom käuflichen, destillierten Diphenylphosphinsäureazid, das aus Diphenylphosphinsäurechlorid hergestellt werden kann [6, 8, 9], sind die experimentellen Daten ebenfalls in Tab. 1 angegeben. Da die analoge Thioverbindung nicht unzersetzt destilliert werden kann [9], wird sie einer Tieftemperatur-Umkristallisation in Pentan unterworfen und so in spektroskopischer Reinheit erhalten. Die hochviskose Flüssigkeit zersetzt sich nach dem Erwärmen auf 50°C langsam unter Braunfärbung. Bei der Reaktion von Diphenylphosphorchlorid mit grauem Selen bildet sich Diphenylselenophosphinsäurechlorid in sehr guter Ausbeute. Die viskose Flüssigkeit ist im Gegensatz zu den Alkylverbindungen bedeutend lichtbeständiger. Bei der Zugabe von Aceton wird sofort rotes Selen ausgeschieden. Die Umsetzung mit Natriumazid ergibt ebenfalls ein nicht mehr destillierbares Azid, das wie die Thioverbindung durch Tieftemperaturumkristallisation in Aceton gereinigt wird.

### Massenspektrometrischer Teil

Die bereits untersuchten Oxo- und Thiophosphinsäureazide [1] sind monomer auf Grund der Massenspektren und der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen. Zur Klärung der Anlagerungsprodukte  $M+16^+$  bzw.  $M+29^+$  wurden einige Methylverbindungen  $^2\text{H}$ -markiert dargestellt und deren Massenspektrum mit dem der unmarkierten Verbindungen verglichen.

Hilfreich bei der Zuordnung waren die Isotopenmuster des Schwefels ( $^{32}\text{S}$  95,1%,  $^{33}\text{S}$  0,7%,  $^{34}\text{S}$  4,2%) und des Selens ( $^{74}\text{Se}$  0,9%,  $^{76}\text{Se}$  9,5%,  $^{77}\text{Se}$  9,3%,  $^{78}\text{Se}$  24,0%,  $^{80}\text{Se}$  48%,  $^{82}\text{Se}$  9,3%) [18].

Tab. 2 und 3 geben die Massenspektren der Phosphinsäureazide wieder.

Außer dem Vergleich mit der Vielfalt der hier beschriebenen Daten waren die Zuordnungen der Spektren des Dimethylphosphinsäurechlorids  $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$  [19], Trimethylphosphinoxids  $\text{Me}_3\text{P}\text{O}$  [20], Triethylphosphins  $\text{Et}_3\text{P}$  [21], Diphenylphosphinsäurechlorids  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$  [22], Diphenylthiophosphinsäurechlorids  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$  [22], Triphenylphosphinoxids  $\text{Ph}_3\text{P}\text{O}$  [23] und des Triphenylthiophosphins  $\text{Ph}_3\text{P}\text{S}$  [23] sowie die eingehenden Untersuchungen bei gemischten dreiwertigen Alkylaryl-phosphorverbindungen wie  $\text{Me}_2\text{PhP}$ ,  $\text{MePh}_2\text{P}$  und  $\text{MeEtPhP}$  [24] hilfreich.

Es treten keine großen Unterschiede zu den Spektren der unmarkierten Verbindungen auf. In der Hauptsache läuft bei den Oxophosphinsäurechloriden die Fragmentierung auf zwei Wegen ab: Abspaltung eines Chlor- bzw. eines Methylrests, wobei der erste Weg bevorzugt wird. Die Tendenz zur Rekombination oder

Tabelle 2 Massenspektren der Dialkylphosphinsäurechloride und -azide  $(C_nX_{2n+1})_2P(Z)Y$ 

Fragment	$(CD_3)_2P(O)Cl$		$(CD_3)_2P(S)Cl$		$(CD_3)_2P(O)N_3$		$(CD_3)_2P(S)N_3$		$(CH_3)_2P(Se)N_3$		$(C_2H_5)_2P(Se)N_3$	
	X = D	X = D	X = D	X = D	X = D	X = D	X = H	X = H	Y = Cl	Y = Cl	Y = N <sub>3</sub>	Y = N <sub>3</sub>
	Y = Cl	Y = Cl	Y = N <sub>3</sub>	Z = O	Z = S	Z = Se	Z = Se					
	m/e <sup>+</sup> (Int.)											
C <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	26 (2,5)
C <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	30 (3,2)	—	—	30 (8,0)	30 (3,3)	—	—	—	—	—	—	27 (11,2)
N <sub>3</sub>	—	—	—	28 (16,3)	28 (30,4)	—	—	—	—	—	—	—
C <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	32 (7,3)	—	—	28 (5,1)	—	—	28 (5,2)
S	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C <sub>3</sub> X <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	29 (7,5)
P	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	31 (4,7)
PX <sub>2</sub>	35 (5,3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
X <sup>35</sup> Cl	37 (34,9)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
X <sup>37</sup> Cl	39 (9,9)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C <sub>3</sub> X <sub>5</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	41 (4,6)
XN <sub>3</sub>	—	—	—	44 (100)	—	—	—	—	—	—	—	43 (100)
CXP	45 (7,3)	—	—	—	45 (3,1)	—	—	—	—	—	—	—
CX <sub>2</sub> P	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PZ	47 (76,3)	47 (5,1)	47 (8,6)	—	47 (14,4)	45 (4,8)	—	—	—	—	—	—
C <sub>2</sub> X <sub>4</sub> P	—	63 (15,0)	—	—	63 (21,8)	111 (4,2)	111 (3,0)	—	—	—	—	—
C <sub>2</sub> X <sub>3</sub> P	—	—	—	—	59 (5,0)	59 (3,9)	59 (91,0)	—	—	—	—	—
CX <sub>3</sub> (CX <sub>3</sub> )P	—	—	—	—	—	—	60 (4,5)	—	—	—	—	—
CPY	—	78 (5,7)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
XPZ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CX <sub>3</sub> P	49 (5,9)	—	—	—	49 (2,5)	46 (2,7)	46 (9,9)	—	—	—	—	—
X <sub>2</sub> PZ	51 (19,4)	67 (23,4)	51 (6,8)	67 (36,7)	113 (4,8)	113 (2,5)	113 (2,5)	—	—	—	—	—
C <sub>2</sub> XP	—	—	—	—	—	—	56 (2,9)	—	—	—	—	—
C <sub>2</sub> X <sub>3</sub> P	—	—	—	—	—	—	58 (10,8)	—	—	—	—	—
CX <sub>2</sub> PZ	—	79 (5,8)	—	—	79 (3,9)	—	—	—	—	—	—	—
CX <sub>3</sub> PZ	65 (3,2)	81 (3,1)	—	—	81 (7,9)	—	—	—	—	—	—	126 (4,7)
(CX <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PZ	83 (100)	99 (98,2)	83 (32,1)	99 (60,4)	141 (8,9)	—	—	—	—	—	—	—
CX <sub>2</sub> (CX <sub>3</sub> )PZ <sub>2</sub>	97 (11,0)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(CX <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PZ <sub>2</sub>	99 (4,5)	—	99 (2,9)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CX <sub>3</sub> P(Z)Y	100 (52,2)	116 (11,3)	107 (3,4)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(CX <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> P(Z)N	—	—	—	—	113 (11,6)	155 (2,6)	—	—	—	—	—	—
(CX <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> P(Z)Y	118 (52,7)	134 (100)	125 (8,1)	141 (100)	183 (19,0)	—	—	—	—	—	—	—
(C <sub>2</sub> X <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P(Z)Y	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	211 (11,2)
(C <sub>2</sub> X <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PN	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	101 (9,9)
(CX <sub>2</sub> Z)CX <sub>3</sub> P(Z)Y	—	—	141 (4,4)	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Die Angabe der Intensität erfolgt eingeklammert als relative Intensität zum Basispeak in %. Alle Peaks unter 2% wurden weggelassen, ebenso die Nebenpeaks der Isotopen von S und Se.

Abspaltung von HCl bzw. DCl ist jedoch sehr verschieden. Bei den Thiophosphinsäurechloriden tritt dagegen weder HCl noch DCl auf, des weiteren ist eine deutliche Stabilisierung der Fragmente CH<sub>2</sub>PZ bzw. CD<sub>2</sub>PZ für Z = S zu sehen. Im Gegensatz zur Sauerstoffverbindung hat jetzt der Molpeak die größte Intensität. Dominierend ist die primäre Abspaltung von Chlor.

Ähnlich verläuft die Fragmentierung bei den Aziden, hier unter Abspaltung der N<sub>3</sub>-Gruppe, bei den stabileren Thioverbindungen wird auch zunächst N<sub>2</sub> abgespalten. Die zu Beginn erfolgende Eliminierung einer Methylgruppe wird in geringem Ausmaß nur bei den Sauerstoffverbindungen beobachtet.

Tabelle 3 Massenspektren der Diphenylphosphinsäureazide<sup>a)</sup>

Fragment	$(C_6H_5)_2P(O)N_3$ Z = O		$(C_6H_5)_2P(S)N_3$ Z = S		$(C_6H_5)_2P(Se)N_3$ Z = Se	
	m/e <sup>+</sup>	(Int.)	m/e <sup>+</sup>	(Int.)	m/e <sup>+</sup>	(Int.)
C <sub>7</sub> H <sub>5</sub>	27	(4,2)	27	(4,1)	27	(2,6)
N <sub>2</sub>	} 28	(100)	} 28	(5,5)	} 28	(17,8)
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>						
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	29	(12,2)	—	—	—	—
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	39	(4,2)	39	(10,5)	39	(5,5)
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	40	(4,5)	—	—	—	—
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	41	(9,6)	—	—	—	—
N <sub>3</sub>	} 42	(8,7)	} —	—	} —	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>						
HN <sub>3</sub>	43	(93,7)	—	—	43	(15,6)
HCP	44	(5,0)	—	—	—	—
H <sub>3</sub> CP	—	—	—	—	45	(4,4)
H <sub>2</sub> CP	—	—	—	—	46	(3,0)
PZ	47	(5,0)	} 63	(30,5)	111	(6,5)
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	—	—			63	(2,7)
C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	50	(4,4)	50	(10,3)	50	(4,1)
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	51	(10,4)	51	(76,2)	51	(25,2)
C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>	} 57	(4,4)	} —	—	} 57	(3,0)
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )P						
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P	—	—	—	—	58	(3,8)
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	64	(4,2)	—	—	—	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	—	65	(4,1)	65	(2,6)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	77	(9,8)	77	(92,7)	77	(42,9)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )P	—	—	107	(29,5)	107	(22,1)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P	—	—	108	(4,1)	108	(3,1)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )PH	—	—	109	(9,3)	109	(3,8)
(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )P	—	—	} 122	(22,2)	} 122	(100)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )PN	—	—				
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )PZ	—	—	139	(96,6)	187	(9,2)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	—	—	152	(11,4)	152	(8,6)
(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )PZ	—	—	} 154	(11,9)	} 202	(10,7)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )P(Z)N	—	—				
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P	—	—	183	(95,8)	183	(51,2)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P	—	—	185	(92,6)	185	(29,4)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PH	—	—	186	(4,4)	186	(3,8)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PZ	201	(96,2)	217	(100)	205	(4,8)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P(Z)N	—	—	—	—	279	(6,4)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P(Z)N <sub>3</sub>	243	(3,5)	259	(99,1)	307	(20,7)

a) siehe Fußnote der Tab. 2

Neben dem M<sup>+</sup>-Peak erscheint sowohl beim Dimethylphosphinsäureazid als auch bei der deuterierten Verbindung ein Teilchen höherer Massenzahl (M<sup>+</sup> + 16). Dieses wurde als Anlagerungsprodukt einer Alkylgruppe erklärt [1], da beim Diethylphosphinsäureazid ein ähnliches Teilchen (M<sup>+</sup> + 29) beobachtet wird und die Bildung des stabilen Phosphoniumions [R<sub>2</sub>P(OR)N<sub>3</sub>]<sup>+</sup> nahelag. Mit dem erneuten Erscheinen des M<sup>+</sup> + 16-Peaks beim deuterierten Phosphinsäureazid ist zumindest bei der Methylverbindung der Sauerstoffeffang bewiesen. Im Fragmentierungsschema treten auch die Folgeprodukte CX<sub>3</sub>(CX<sub>3</sub>O)PO dieses Teilchens auf.

Die Thiophosphinsäureazide verhalten sich wie die besprochenen Chloride und auch die Unterschiede zwischen Oxo- und Thioverbindungen werden wiederum angetroffen. Das Dimethyl- und Diethylselenophosphinsäureazid (Tab. 2) zeigen eine große Ähnlichkeit im Fragmentierungsverhalten mit den Thioverbindungen.

Bei der Methylverbindung ist die Abspaltung von Ethen unter Bildung des Bruchstücks  $H_2PSe$  jedoch bevorzugt, und die Fragmentierung der Ethylverbindung verläuft einfacher. Hier wird zuerst nur die Azidogruppe abgespalten, dann erfolgt der schon bekannte Zerfall wie bei den Thioverbindungen. Die große Höhe des  $HN_3$ -Peaks steht in Übereinstimmung mit dem ersten, ausschließlichen Schritt. Auch die Massenspektren der Diphenylphosphinsäureazide (Tab. 3) zeigen erhebliche Unterschiede. Während bei der Oxoverbindung außer dem Mol- und  $(M-N_3)$ -Peak nur Aromatenbruchstücke gefunden werden, läßt sich der Zerfall bei der Thio- und Selenoverbindung gut verfolgen. Nach der Abspaltung des Stickstoffs erfolgt die Abtrennung des Heteroatoms S bzw. Se unter Bildung der sehr stabilen Bruchstücke  $C_6H_5-P-C_6H_5$  und  $C_6H_4-P-C_6H_4$ , daraufhin die Abspaltung eines aromatischen Rings oder des Phosphoratoms.

### Schwingungsspektroskopischer Teil

Bis(dimethyl)diphosphindisulfid [ $^2H_{12}$ ], Dimethylphosphinsäurechlorid [ $^2H_6$ ], Dimethylphosphinsäureazid [ $^2H_6$ ], Dimethylthiophosphinsäurechlorid [ $^2H_6$ ] und Dimethylthiophosphinsäureazid [ $^2H_6$ ].

Schon im Jahr der Erstdarstellung haben GOUBEAU u. Mitarb. [25] auf Grund des Schwingungsspektrums die Symmetrie  $C_{2h}$  des Bis(dimethyl)diphosphindisulfids erkannt [14]. Später gab es weitere schwingungsspektroskopische Berichte und Diskussionen [26–28]; alle Zuordnungen waren nicht vollständig und teilweise widersprechend zu den anderen. Zusammen mit dem Spektrum der  $^2H$ -markierten Verbindung soll das vollständige Schwingungsspektrum samt Zuordnung mitgeteilt werden (Tab. 4).

Besonders hilfreich war für die Zuordnung der Vergleich mit dem Spektrum des deuterierten Dimethylthiophosphinsäurechlorids wegen der Massenähnlichkeit der Substituenten Cl und P. Die folgenden Tab. 5 und 6 geben die Schwingungsspektren der übrigen deuterierten Titelverbindungen wieder. Hier wurde die Zuordnung mit Hilfe der Spektren der unmarkierten Verbindungen [1, 29] getroffen. Es fällt auf, daß sich durch die  $^2H$ -Markierung fast alle Frequenzen verändern; mit Ausnahme der energetisch entfernt liegenden Azidvalenzschwingungen und der P—O-Valenzschwingung. Damit wird die starke Kopplung der Schwingungen des Grundgerüsts bestätigt. Die folgenden Quotienten der Schwingungsfrequenzen  $\nu_H : \nu_{^2H}$  zeigen dies:

$\nu_{as} CH_3$   $1,33 \pm 0,01$ ;  $\nu_s CH_3$   $1,36 \pm 0,01$ ;  $\delta_{as} CH_3$   $1,35 \pm 0,02$ ;  $\delta_s CH_3$   $1,27 \pm 0,02$ ;  $\rho CH_3$   $1,18 \pm 0,03$ ;  $\nu P-S$   $1,05 \pm 0,02$ ;  $\nu P-O$   $1,00 \pm 0,01$ ;  $\nu P-Cl$   $1,03 \pm 0,01$ ;  $\nu_{as} PC_2$ ,  $\nu_s PC_2$   $1,10 \pm 0,01$ ;  $\nu_{as} N_3$   $1,00 \pm 0,01$ ,  $\nu_s N_3$   $1,00 \pm 0,01$  und  $\nu P-P$   $1,06 \pm 0,01$ .

Tabelle 4 Schwingungsspektren des unmarkierten und des <sup>2</sup>H-markierten Bis(dimethyl)diphosphindisulfids [(CX<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PS]<sub>2</sub>

[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PS] <sub>2</sub>		[(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PS] <sub>2</sub>		Zuordnung
IR <sup>a)</sup>	Raman	IR <sup>a)</sup>	Raman	
cm <sup>-1</sup> Int.	cm <sup>-1</sup> Int.	cm <sup>-1</sup> Int.	cm <sup>-1</sup> Int.	
2981 s-m	2983 s-m	2238 s-m	2238 s-m	$\nu_{as} CX_3$
2962 m	2965 m	2212 m	2212 m	$\nu_{as} CX_3$
2895 m	2897 m-st	2118 m	2118 m-st	$\nu_s CX_3$
2010 s		1990 ss	1987 ss	$2\delta_s CX_3$
		1732 ss		} $\delta_s CX_3 + \rho CX_3$
		1670 ss/br		
		1620 ss/br		
1470 s/br		1190 ss		$\delta_s CX_3 + \rho SPC_2$
1410 Sch	1409 s			
1401 st	1399 m	1020 st	1018 s-m	$\delta_{as} CX_3$
1390 s-m	1388 Sch			$\delta_{as} CX_3$
1282 sst	1285 Sch	1008 sst	1000 s-m	$\delta_s CX_3$
	1278 ss			
1265 Sch		935 ss		
1174 s		880 s		$2\nu P-S$
1100 s/br				
		821 Sch		
940 sst	944 s	778 sst	780 s	$\rho CX_3$ in plane, Gleich.
	918 s	750 s/Sch	755 s-m	$\rho CX_3$ in plane, Gegent.
890 Sch				
881 sst		727 m		$\rho CX_3$ out of plane, Gleich.
860 s-m	860 ss			
	840 s		719 s-m	$\rho CX_3$ out of plane, Gegent.
820 m				
800 s/Sch		708 sst		$\nu_s PC_2; B_u$
748 m-st		690 ss/Sch		
		666 m		$\nu_{as} PC_2; A_u, B_g$
734 sst	734 m		658 m	$\nu_s PC_2; A_g$
	722 m	610 ss/Sch		
			612 ss	
	597 sst		560 st-sst	$\nu P-S, A_g$
573 sst		545 sst		$\nu P-S, B_u$
	560 ss			$2 \times \delta PC_2$
	428 sst		402 sst	$\nu P-P, A_g$
			263 m	$\delta PC_2, B_g$
	280 sst		247 sst	$\delta PC_2, A_g$
278 m				$\delta PC_2, B_u$
	268 m/Sch			$\delta PC_2, B_g$
			237 m/Sch	
	220 st			$\rho SPC_2, A_g$
	198 st		189 st	$\rho SPC_2, \delta S-P-P-S, A_g$
	168 sst		166 sst	$\omega C_2PS$ oder $\tau C_2PS$ oder Torsion $C_2SP-PSC_2$

a) KBr-Preßling

Die Abkürzungen der Intensitäten sind: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, br = breit, Sch = Schulter. Die Depolarisationsgrade sind unkorrigiert

Tabelle 5 Schwingungsspektren des Dimethylphosphinsäurechlorids [ $^2\text{H}_6$ ] und des Dimethylthiophosphinsäurechlorids [ $^2\text{H}_6$ ]

$(\text{CD}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$		$(\text{CD}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$			Zuordnung
IR <sup>a)</sup> cm <sup>-1</sup>	Raman <sup>b)</sup> cm <sup>-1</sup>	IR <sup>a)</sup> cm <sup>-1</sup>	Raman cm <sup>-1</sup>	Depolgrd.	
2255 s-m	2260 s	2235 s/Sch	2245 m	0,7	$\nu_{\text{as}} \text{CD}_3$ Gegentakt
2240 s-m		2230 m	2232 m	0,7	$\nu_{\text{as}} \text{CD}_3$ Gleichtakt
2135 s-m	2150 st	2123 m	2135 sst	0,01	$\nu_{\text{s}} \text{CD}_3$
2020 ss/br	2035 s		2019 m	0,01	2 $\delta_{\text{s}} \text{CD}_3$
1272 Sch		1235 s			
1231 sst	1245 m/br				$\nu \text{P}=\text{O}$
1205 Sch/br					
1105 Sch					
1050 st		1050 s/Sch			
1040 st					$\delta_{\text{as}} \text{CD}_3$
1030 st	1028 m				
1019 st		1025 Sch			
965 m/br	980 m	1018 st	1020 m	0,5	$\delta_{\text{s}} \text{CD}_3$
820 ss		845 ss			
772 Sch					$\rho \text{CD}_3$ in plane
762 sst		802 sst	792 m	0,02	$\rho \text{CD}_3$ in plane
745 Sch	750 s/br	738 sst	737 s-m	0,7	$\rho \text{CD}_3$ out of plane
690 Sch	696 s				$\nu_{\text{as}} \text{PC}_2$
		666 m	668 s-m	0,6	$\nu_{\text{as}}, \nu_{\text{s}} \text{PC}_2$
631 m	634 st		613 s	0,8	$\nu_{\text{s}} \text{PC}_2$
608 ss					
		572 st	573 sst	0,05	$\nu \text{P}-\text{S}$
467 st	475 st	442 st	446 sst	0,08	$\nu \text{P}-\text{Cl}$
440 Sch		420 s/Sch			
390 ss					
340 m	346 s-m				$\delta_{\text{as}} \text{OPC}_2$
325 s	329 m				$\delta_{\text{s}} \text{OPC}_2$
	255 s-m		243 st	0,6	} $\omega, \tau, \rho \text{XYPC}_2$
	211 st				
	179 m		189 st	0,6	

a) kapillare Schicht; b) Lösung in Benzol; in Substanz ist jede Bande aufgespalten

Da diese Werte bei allen Verbindungen nur wenig streuen, dienten sie als zusätzliche Zuordnungshilfe.

Die auch hier beobachtete starke Kopplung der P—N-Valenzschwingung mit der Aziddeformationsschwingung [1] ist somit außer durch  $^{15}\text{N}$ -Markierung [10] auch durch die  $^2\text{H}$ -Markierung bewiesen. Beim Dimethylthiophosphinsäureazid werden die folgenden Aufspaltungen  $\Delta$  beobachtet:  $\Delta$  unmarkiert =  $184 \text{ cm}^{-1}$  ( $\bar{m} = 730 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\Delta$   $^2\text{H}$ -markiert =  $222 \text{ cm}^{-1}$  ( $\bar{m} = 627 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\Delta$   $^{15}\text{N}$ -markiert =  $175 \text{ cm}^{-1}$  ( $\bar{m} = 612,5 \text{ cm}^{-1}$ ).

Während man für die Schwingungen, bei denen die H-Atome direkt beteiligt sind, bei den Methylhalogeniden [30] wenig unterschiedliche Quotienten (1,38 bis 1,32) ermittelt hat, gleichen die hier gefundenen, stark unterschiedlichen Werte denen des Trimethylphosphins [31]. Durch die Variation der Liganden O, S und Se treten nur geringfügige Veränderungen auf.

Tabelle 6 Schwingungsspektren des Dimethylphosphinsäureazids [ $^2\text{H}_6$ ] und des Dimethylthiophosphinsäureazids [ $^2\text{H}_6$ ]

$(\text{CD}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$			$(\text{CD}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{N}_3$			Zuordnung
IR <sup>a)</sup> cm <sup>-1</sup>	Raman cm <sup>-1</sup>	Depolgrd.	IR <sup>b)</sup> cm <sup>-1</sup>	Raman cm <sup>-1</sup>		
Int.	Int.		Int.	Int.		
3390 s			3392 s			$\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}} \text{N}_3$
2505 ss			2528 s			$2 \times \nu_{\text{s}} \text{N}_3$
2235 s	2250 m	0,7	2240 s-m	2246 s-m		$\nu_{\text{as}} \text{CD}_2$ Gegentakt
			2230 Sch	2237 m		$\nu_{\text{as}} \text{CD}_2$ Gleichtakt
2145 sst	2145 sst	0,05				$\nu_{\text{as}} \text{N}_3, \nu_{\text{s}} \text{CD}_3$
			2150 st	2148 s		$\nu_{\text{as}} \text{N}_3$
	2032 s-m	0,01	2125 Sch	2128 m-st		$\nu_{\text{s}} \text{CD}_3$
1395 ss			1375 m	2018 s		
	1320 Sch	0,05				
1268 st	1272 m-st	0,1	1287 Sch			
			1272 st	1270 s		$\nu_{\text{s}} \text{N}_3$
			1248 Sch			
1223 st--sst	1218 m-st	0,15				$\nu \text{P}=\text{O}$
1190 Sch						
1125 Sch			1147 ss			
			1103 ss			
1046 st	1045 Sch	0,6	1025 st	1023 s		$\delta_{\text{as}} \text{CD}_3$
				1018 ss		
1023 m-st	1028 m-st	0,15	1012 m-st	1010 ss		$\delta_{\text{s}} \text{CD}_3$
	990 s	0,01				$\delta_{\text{s}}' \text{CD}_3$
940 m			958 s			
			845 Sch			
830 Sch			815 Sch			$\rho \text{CD}_3$ in plane
			795 st			$\rho \text{CD}_3$ in plane
772 st--sst	780 Sch/br	0,1	770 st	780 ss		$\rho \text{CD}_3$ out of plane
740 Sch	750 m	0,01				$\nu \text{PN}, \delta \text{N}_3; \nu_{\text{as}} \text{PC}_2$
			738 st	738 s		$\nu \text{PN}, \delta \text{N}_3$
	700 s	0,05	700 Sch			
			682 s-m	678 s		$\nu_{\text{as}} \text{PC}_2$
630 s-m	638 st	0,05	665 m	667 ss		$\nu_{\text{s}} \text{PC}_2$
				658 ss		
			610 Sch	613 ss		
			570 st	568 m-st		$\nu \text{P}-\text{S}$
553 Sch			550 m	542 ss		$\gamma \text{N}_3$
532 m	535 sst	0,05	516 st	512 sst		$\nu \text{PN}, \delta \text{N}_3$
380 m	382 s-m	0,85				$\delta \text{O}(\text{N})\text{PC}_2$ Gleichtakt
356 m	357 s-m	0,85				$\delta \text{O}(\text{N})\text{PC}_2$ Gegentakt
			312 m-st	308 m-st		$\delta_{\text{as}} \text{C}_2\text{PN}$
			281 m	278 ss		$\delta_{\text{s}} \text{C}_2\text{PN}$
270 Sch	270 s-m	0,5				
	240 m	0,7		242 m		$\omega \text{PC}_2$
	219 m	0,7		212 m		$\tau \text{PC}_2$
				195 m		$\delta \text{X}(\text{N})\text{PC}_2$
	138 m	0,5		150 Sch		
				121 m-st		

a) kapillare Schicht; b) KBr-Preßling

## Diethylselenophosphinsäureazid

Das Schwingungsspektrum des Dimethylselenophosphinsäureazids ist mit der Zuordnung bei den  $^{15}\text{N}$ -markierten Phosphoraziden [10] erwähnt. Das bandenreiche Spektrum der Diethylverbindung [2] wurde durch Vergleich mit ersterem, der Oxo- bzw. Thioverbindung [1] und des Triethylphosphins [32–34] zugeordnet. Zweckmäßig ist die Abtrennung der Schwingungen, die von den Ethylgruppen ausgeführt werden. Diese sind:

$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$  2973 (st),  $\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$  2900 (m),  $\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$  2933 (m–st),  $\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$  2875 (m),  $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$  1452 (st),  $\delta \text{CH}_2$  1401 (m–st),  $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$  1380 (m),  $\nu \text{C–C}$ ,  $\omega \text{CH}_2$ ,  $\rho \text{CH}_3$  jeweils um 1020 und  $\rho \text{CH}_2$  773  $\text{cm}^{-1}$  (sst).

Die Schwingungen der Azidogruppe sind leicht zu identifizieren:  $\nu_{\text{as}} \text{N}_3$  2140 (sst) und  $\nu_{\text{s}} \text{N}_3$  1259  $\text{cm}^{-1}$  (sst);  $\delta \text{N}_3$  und  $\nu \text{PN}$  führen wieder eine Gleich- und eine Gegentaktbewegung aus, die bei 546 (sst) und 729  $\text{cm}^{-1}$  (sst) gefunden werden. Wie beim Dimethylselenophosphinsäureazid sollte die P–Se-Valenzschwingung unter 500  $\text{cm}^{-1}$  zu finden sein, wahrscheinlich noch frequenztiefer als bei der Methylverbindung [35]. Hier bieten sich die sowohl im Ultrarot- als auch im Ramanspektrum sehr starken Banden bei 444 (st) bzw. 438  $\text{cm}^{-1}$  (sst) an. Die  $\text{PC}_2$ -Valenzschwingungen lassen sich nicht eindeutig zuordnen, da zwischen 650 und 800  $\text{cm}^{-1}$  eine Vielzahl von Banden auftritt.

## Diphenylphosphinsäureazide

Diphenylphosphinsäureazid, Diphenylthiophosphinsäureazid und Diphenylselenophosphinsäureazid.

In Anlehnung an die Zuordnungen der Schwingungsspektren des Triphenylphosphinoxids [36], mehrerer von GOUBEAU u. Mitarb. [37, 38] veröffentlichter Spektren von Phenylphosphorverbindungen, des Azidotriphenylphosphoniumhexachloroantimonats [39] und mit Hilfe des gegenseitigen Vergleichs wurden die Frequenzen der in Tab. 7 angegebenen Schwingungen zugeordnet.

Zur Vereinfachung der Nomenklatur bei der Zuordnung der Phosphor-Aromaten-Schwingung wird die von WHIFFEN [40] vorgeschlagene alphabetische Bezeichnung benutzt. Die Abweichungen zu den oben genannten Zuordnungsvorschlägen stammen teils von DEACON u. Mitarb. [41] selbst oder wurden anhand systematischer Variation der substituierenden Elemente gewonnen [42].

Wieder ist es zweckmäßig, die Aromatenschwingungen auszuklammern oder umgekehrt die starken Banden, die vom  $\text{C}_2\text{P}(\text{X})\text{N}_3$ -Gerüst herrühren, zuerst zuzuordnen und dann die restlichen zu Aromatenschwingungen zu erklären.

Auf diese Weise können mit Sicherheit die symmetrische und asymmetrische Azidvalenzschwingung, die P–N-Valenz- und die  $\text{N}_3$ -Deformationsschwingung zugeordnet werden. Letztere sind gegenüber den Alkylverbindungen immer kurzwellig verschoben. Das gleiche gilt für die P–O- und die P–S-Valenzschwingung, zudem fehlen diese Banden in den Spektren wechselseitig. Für die P–Se-Valenzschwingung bei der Trialkylphosphinseleniden schlägt ZINGARO [43] bei der Methyl- und Ethylverbindung Frequenzen von 441 bzw. 422  $\text{cm}^{-1}$  und bei der

Tabelle 7 Schwingungsspektren des Diphenylphosphinsäureazids, des Diphenylthiophosphinsäureazids und des Diphenylselenophosphinsäureazids

$(C_6H_5)_2PON_3$			$(C_6H_5)_2PSN_3$			$(C_6H_5)_2PSeN_3$			Zuordnung, Bezeichnung nach [40]
IR <sup>a)</sup> cm <sup>-1</sup>	Raman cm <sup>-1</sup>	Depol- grad.	IR <sup>a)</sup> cm <sup>-1</sup>	Raman cm <sup>-1</sup>	Depol- grad.	IR <sup>a)</sup> cm <sup>-1</sup>	Raman cm <sup>-1</sup>		
3389 s			3378 s			3368 s		$\nu_{as} + \nu_s N_3$	
3155 ss			3142 ss			3119 ss		} $\nu_{C-H}$	
3100 Sch									
3080 Sch			3075 s						
3065 st	3065 st	0,33	3058 m	3062 st	0,75	3071 s-m	3066 m		
3050 Sch						3044 m			
3032 s			3038 Sch						
3020 s			3022 s						
2995 s			3005 ss						
2890 ss			2918 ss						
			2853 ss						
2720 ss			2780 ss					} $2 \times \nu_s N_3$	
2695 s			2685 ss			2675 ss			
			2575 ss			2578 ss			
2505 s-m			2490 s			2476 s			
2144 sst	2143 m	0,5	2136 sst	2142 s	0,9	2138 sst	2140 s		
1970 s			1964 s			1964 s			
1908 s			1895 s			1890 s			
1826 s			1815 s			1808 s			
			1776 ss						
			1675 ss						
			1614 Sch						
1594 m	1588 st	0,6	1586 s	1584 st	0,9	1586 s-m	1585 st	k	
1580 Sch	1574 Sch	0,7	1573 ss			1571 s	1569 Sch	l	
1487 m	1480 ss	p	1478 m	1480 ss	0,5	1480 m	1475 s	m	
			1470 Sch			1472 Sch	1470 ss		
1443 st	1438 s	0,3	1436 st	1435 ss	dp	1437 sst	1434 s	n	
			1384 s			1382 ss	1375 ss		
			1356 ss					i + y	
1340 Sch			1331 m			1330 s	1334 ss	o	
1312 Sch			1309 m-st			1308 s-m	1305 ss	w + i	
			1281 st			1275 Sch	1275 Sch	c	
1260 sst	1260 m	0,25	1254 sst	1254 s	0,8	1252 sst	1250 s	$\nu_s N_3$	
1229 sst	1225 m-st	0,3						$\nu_{P=O}$	
1187 s	1182 m	0,6	1183 s-m	1181 s	0,9	1182 m	1183 s-m	a	
1165 s	1160 m	0,7	1159 s-m	1158 m	dp	1158 s-m	1158 m	c	
1132 st	1125 m	0,7	1108 sst	1104 st	0,7	1104 sst	1099 st	q	
1110 m	1105 m-st	0,25	1100 Sch						
1075 s-m			1058 s			1067 s	1065 ss	d	
			1035 Sch						
1030 s-m	1028 st	0,25	1028 m	1028 st	0,7	1025 m	1024 m	b	
997 m	997 sst	0,3	997 st	997 sst	0,7	998 m-st	997 sst	p	
985 ss	980 Sch	p	980 Sch	980 Sch	0,6			j	
970 ss			974 ss			970 ss	980 Sch	h	
945 ss	930 s	0,9	926 s	918 s	0,7	922 s	922 ss	i	
855 s	850 ss	0,9	845 s	845 ss	0,7	841 s	842 ss	g	
800 Sch	795 ss	0,2	784 m						
760 Sch			759 sst	759 ss	dp	744 st	749 ss	f	
740 Sch	752 s	0,2	740 Sch	740 ss	p				
728 sst	728 s	0,3	735 sst	732 s	dp	728 st/Sch	725 ss	$\nu_{P-N}, \delta N_3$	
						713 st/Sch	711 ss	$\nu_{PC_2}$	
692 st	692 m-st	0,5	712 sst	715 s	dp	703 sst	704 ss	$\nu_{PC_2}$	
675 Sch	675 Sch	0,9	687 sst	685 ss	0,3	685 st	688 ss	r	
			661 st	660 s	0,9	665 Sch		v	
			642 st	639 st	0,7			$\nu_{P-S}$	

Tabelle 7 (Fortsetzung)

$(C_6H_5)_2PON_3$			$(C_6H_5)_2PSN_3$			$(C_6H_5)_2PSeN_3$			Zuordnung, Bezeichnung nach [40]
IR <sup>a)</sup> cm <sup>-1</sup>	Raman cm <sup>-1</sup>	Depol- grd.	IR <sup>a)</sup> cm <sup>-1</sup>	Raman cm <sup>-1</sup>	Depol- grd.	IR <sup>a)</sup> cm <sup>-1</sup>	Raman cm <sup>-1</sup>		
619 m	616 st	0,8	613 st	612 m	0,8	612 s	612 m	s	
590 st	590 m-st	0,6				595 Sch			
570 Sch									
532 st	530 ss	0,9	565 sst	565 m	0,9	554 sst/br	552 sst/br	$\nu P-N, \delta N_3,$ $\nu P-Se$	
506 m	503 s	0,3	519 st	520 s	0,9				
			496 sst	490 s	0,9	488 st	480 m/br	y	
			492 Sch						
			458 m				460 ss		
			446 m			442 m	443 ss		
425 m	422 s-m	0,3	422 s			425 Sch	420 Sch	t	
390 ss	395 ss	0,5	374 m	374 m	0,8	390 ss	390 ss		} Gerüst- deforma- tionen $\delta C_1PXN$
			348 s-m	345 s-m	0,9	340 ss	341 m-st		
308 s	301 s-m	0,75	310 ss	310 s	0,7				
285 ss	280 m	0,3				282 ss	281 m-st		
265 ss	268 m	0,3					269 m-st		
235 ss	241 m	0,5	250 Sch	248 m	0,7		248 m-st	u	
212 s-m			228 m				232 st		
	170 Sch	0,3	221 m				170 s		

a) kapillare Schicht

Phenylverbindung  $560\text{ cm}^{-1}$  vor. Dieser große Unterschied wird auch hier gefunden:  $\nu P-Se = 451\text{ cm}^{-1}$  für  $Me_2P(Se)N_3$  und  $554\text{ cm}^{-1}$  für  $Ph_2P(Se)N_3$ , wenn- gleich letztere Zuordnung nicht sicher ist, da die asymmetrisch geformte Bande bei  $554\text{ cm}^{-1}$  mit Sicherheit auch der  $\nu P-N/\delta N_3$ -Schwingung zuzuordnen ist und im Bereich um  $500\text{ cm}^{-1}$  noch eine starke IR-Bande auftaucht. Auch die eindeutige Zuordnung der  $PC_2$ -Valenzschwingungen ist wegen der Bandenhäufigkeit zwischen  $780$  und  $680\text{ cm}^{-1}$  unmöglich.

Bei der hier vorgeschlagenen Zuordnung wurde davon ausgegangen, daß die Schwingungen des Aromaten lagekonstant sind und die  $\nu PN/\delta N_3$ -Kopplung sich bei allen drei Verbindungen um denselben Mittelwert von  $640\text{ cm}^{-1}$  gruppiert. Während eine von ZINGARO [43] aufgestellte Korrelation zwischen räumlicher Ausdehnung, Elektronegativitäten und Lage der  $P-S$ -Valenzschwingung hier nicht anwendbar ist, erhält man mit der induktiven Konstanten von 2,82 für die Azidogruppe in guter Übereinstimmung ( $\pm 6\text{ cm}^{-1}$ ) nach BELL u. Mitarb. [44] die  $P=O$ -Valenzschwingungsfrequenzen.

Es zeigte sich, daß die Selenverbindungen den Thiophosphinsäureaziden nahe verwandt sind. Überraschend war die niedrige  $P-Se$ -Valenzschwingungsfrequenz bei den Alkylderivaten. Um zu untersuchen, ob dies wieder mit einem hohen Anteil einer Grenzstruktur mit  $P^+-Se$ -Einfachbindung zusammenhängt, wurden die NMR-Spektren aufgenommen.

## NMR-Spektroskopischer Teil

Bei den Dialkylphosphinsäurechloriden und -aziden sind bisher nur die  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten einiger Verbindungen [1] und die  $^{31}\text{P}$ -NMR chemischen Verschiebungen von gemischten Dialkyl- und Alkylarylphosphinsäurechloriden [45] sowie eine Reihe von P—H-Kopplungskonstanten [46] bekannt. Vor kurzem kamen noch Untersuchungen über  $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{H}$  und dessen Komplexe [47], über  $\text{Me}_2\text{P}(\text{O})-\text{PMe}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})-\text{OSiMe}_3$  [48] und einige  $^{15}\text{N}$ -markierte Phosphorazide [10] hinzu. Das unmarkierte Bis(dimethyl)diphosphindisulfid wurde von HARRIS u. Mitarb. [49, 50] untersucht.

Tabelle 8  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Dialkylphosphinsäurederivate

Verbindung	Chemische Verschiebung $\delta$ ppm				Kopplungskonstante J Hz							Lösungsmittel		
	$\delta_{^1\text{H}}$ CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	$\delta_{^{31}\text{P}}$	$\delta_{^{13}\text{C}}$ CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	$^1\text{J}_{\text{C}-\text{H}}$	$^2\text{J}_{\text{P}-\text{H}}$	$^3\text{J}_{\text{P}-\text{H}}$	$^1\text{J}_{\text{P}-\text{C}}$	$^2\text{J}_{\text{P}-\text{C}}$	$^3\text{J}_{\text{H}-\text{H}}$		$^3\text{J}_{\text{H}-\text{H}}$	$^1\text{J}_{\text{P}-\text{Se}}$
(Me <sub>2</sub> PS) <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	1,96		35,02	16,33		12,64	6,85	48,3	12,2					CDCl <sub>3</sub>
(Me <sub>2</sub> PS) <sub>2</sub>			32,95											C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
(Me <sub>2</sub> PS) <sub>2</sub> [ <sup>2</sup> H <sub>12</sub> ]			34,25											CDCl <sub>3</sub>
Me <sub>2</sub> P(O)Cl	1,59		58,7	23,4		13,8		80						C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
Me <sub>2</sub> P(O)Cl[ <sup>2</sup> H <sub>4</sub> ]			59,0	22,73		19,8		78,9						C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
Me <sub>2</sub> P(O)N <sub>3</sub>	1,37		46,4	17,2			14,1	85						C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
Me <sub>2</sub> P(O)N <sub>3</sub> [ <sup>2</sup> H <sub>4</sub> ]			46,5	16,40		19,7		86,1						C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
Me <sub>2</sub> P(S)Cl	1,92		84,9	30,3			13,1	61						C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
Me <sub>2</sub> P(S)Cl[ <sup>2</sup> H <sub>4</sub> ]			85,3	29,47		20,0		60,5						C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
Me <sub>2</sub> P(S)N <sub>3</sub>	1,44		74,2	24,2			13,4	68						C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
Me <sub>2</sub> P(S)N <sub>3</sub> [ <sup>2</sup> H <sub>4</sub> ]			76,5	23,81		20,2		69,8						C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
Me <sub>2</sub> P(Se)Cl	2,15		67,58	31,77			12,9	51,2				838,4		C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
Me <sub>2</sub> P(Se)N <sub>3</sub>	1,58		63,96	25,58			13,3	60,6				808,3		C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
Et <sub>2</sub> P(O)Cl	1,07	1,88	73,7	6,1	27,8		11	21	75	5		7,5		C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
Et <sub>2</sub> P(O)N <sub>3</sub>	1,00	1,64	55,7	5,6	22,7		12	19	82	7		7,5		C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
Et <sub>2</sub> P(S)Cl	1,10	1,92	108,6	6,9	33,4		10	23	58	6	-12	7,4		C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
		1,99												
Et <sub>2</sub> P(S)N <sub>3</sub>	0,96	1,55	91,4	6,3	28,1		10,1	21,2	65	5	-20	7,5		C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
		1,62												
Et <sub>2</sub> P(Se)Cl	1,13	1,95	99,82	7,42	34,17		7,6	23,7	46,9	5,6	-14	7,5	834,4	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
		2,10												
Et <sub>2</sub> P(Se)N <sub>3</sub>	1,00	1,62	89,38	6,66	28,65		7,8	22,0	56,7	4,9	-15	7,5	807,3	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
		1,73												

a)  $^1\text{J}_{\text{P}-\text{P}} = 18,85$  HzTabelle 9  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Diphenylphosphinsäurederivate

Verbindung	Chemische Verschiebung $\delta$ ppm <sup>a)</sup> b)					Kopplungskonstante J Hz							
	$\delta_{^1\text{H}}$ ortho	$\bar{m}$ meta, para	$\delta_{^{31}\text{P}}$	$\delta_{^{13}\text{C}}$ C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	$^3\text{J}_{\text{P}-\text{H}}$	$^1\text{J}_{\text{P}-\text{C}}$	$^2\text{J}_{\text{P}-\text{C}}$	$^3\text{J}_{\text{P}-\text{C}}$	$^4\text{J}_{\text{P}-\text{C}}$	$^1\text{J}_{\text{P}-\text{Se}}$
Ph <sub>2</sub> P(O)Cl	7,88	7,43	42,7	133,07	130,97	128,88	133,21	14,2	122,5	11,6	14,5	3,3	
Ph <sub>2</sub> P(O)N <sub>3</sub>	7,83	7,42	29,58	129,72	130,79	128,47	132,58	13	130,0	10	13,0	<3	
Ph <sub>2</sub> P(S)Cl	7,92	7,48	80,05	135,07	130,60	128,44	132,36	14	96,5	12,5	14,0	3,7	
Ph <sub>2</sub> P(S)N <sub>3</sub>	7,85	7,45	67,98	133,10	130,82	128,63	133,46	14	104,9	11,5	13,8	3,0	
Ph <sub>2</sub> P(Se)Cl	7,90	7,34	71,75	134,29	130,26	127,90	131,86	15,6	83,8	12,8	13,9	3,6	853,9
Ph <sub>2</sub> P(Se)N <sub>3</sub>	7,83	7,36	66,51	132,6	131,00	128,66	132,52	14,8	86±5	12,2	13,7	3,2	823,7
				± 0,1									

a) Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub> b) Standard: Tetramethylsilan, intern; 85%ige Phosphorsäure, extern

Die von den Titelverbindungen gesammelten NMR-Daten sind in Tab. 8 und 9 angegeben.

Als Berichtigung zu den NMR-Daten der Diethylthiophosphinsäurederivate [1] werden die chemischen Verschiebungen der diastereotopen H-Atome der Methylengruppen und die geminalen Kopplungskonstanten  ${}^2J_{\text{H-H}}$  nachgetragen. Bei den Oxo- und Thioverbindungen wurde zunächst nur eine Linienverbreiterung des Ethylgruppensignals beobachtet und diese auf Inhomogenitäten zurückgeführt. Bei der erneuten Aufnahme des  ${}^{31}\text{P}$ -rauschenkoppelten  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrums der Ethylverbindungen und Simulation als  $\text{ABC}_3$ -System konnten nur die Daten für die Oxoverbindung belassen werden. Diese zufällige Äquivalenz ist bedingt durch die große Ähnlichkeit im elektronischen Verhalten von Cl und  $\text{N}_3$  einerseits und O andererseits. Unterscheiden sich die beiden Substituenten, die über und unter der Spiegelebene  $\text{C}-\text{C}-\text{P}-\text{C}-\text{C}$  liegen, stärker, wird die Aufspaltung zum AB-System sichtbar. Durch die  ${}^2\text{H}$ -Markierung werden die Phosphorsignale nach tiefem Feld, die  ${}^{13}\text{C}$ -Signale nach hohem Feld verschoben. Diese Polarisierung der  $\text{P}-\text{C}$ -Bindung macht sich jedoch nicht bei der  $\text{P}-\text{C}$ -Kopplungskonstanten bemerkbar.

Die Veränderung der chemischen Verschiebungen aller untersuchten Kerne  ${}^1\text{H}$ ,  ${}^{31}\text{P}$  und  ${}^{13}\text{C}$  beim Übergang von den Oxo- über die Thio- zu den Selenoverbindungen ist nicht stetig; es tritt immer bei den Schwefelverbindungen ein Extremwert auf. Dieses den Elektronegativitäten widersprechende Verhalten wird mit dem Vorherrschen der Grenzformel I bei der Oxoverbindung und einem großen Anteil der Grenzformel II bei den Thio- und nun auch den Selenoverbindungen erklärt. Die Schwefel- und die Selenderivate ähneln sich im Bindungscharakter anscheinend so stark, daß der geringere induktive Effekt des Selens wieder zur erwarteten, geringeren Abschirmung führt. Auf Grund der hier ohne das Vorzeichen bestimmten  $\text{P}-\text{Se}$ -Kopplungskonstanten kommt man zu demselben Ergebnis. Sie sind vergleichbar mit den von McFARLANE u. Mitarb. [51] bei 17  $\text{P}=\text{Se}$ -Verbindungen gemessenen Kopplungskonstanten, die zwischen  $-684$  und  $-1046$  Hz betragen. McFARLANE findet zusätzlich stark hochfeldverschobene Signale der Selenatome und schließt daraus ebenfalls auf einen hohen Anteil der polaren Grenzstruktur; GLIDEWELL u. Mitarb. [52] benutzen den Betrag von  ${}^1J_{\text{P-Se}}$  als Indiz für eine Koordination des Selenatoms bzw. des Sauerstoffatoms in Verbindungen des Typs  $[(\text{RO})_2\text{POSe}]$ -Ligand. Insgesamt zeigt sich, daß die elektropositivsten Atome in der Molekel — dies ist immer das Phosphoratom, bei den Selenoverbindungen auch das Selenatom — die größten Änderungen der chemischen Verschiebungen bei der Substitution der Liganden erfahren.

## Experimenteller Teil

Die Spektren wurden aufgenommen mit: Massenspektrometer Atlas CH 7 (Varian MAT), 70 eV; IR-Spektrometer PE 457 (Perkin-Elmer); Raman-Spektrometer Cary 83 (Varian) und NMR-Spektrometer XL 100-15 (Varian) mit den Resonanzfrequenzen 100,1 ( ${}^1\text{H}$ ), 40,54 ( ${}^{31}\text{P}$ ) und 25,23 MHz ( ${}^{13}\text{C}$ ).

Die Analysenwerte, teilweise von der Fa. Bernhardt, Elbach, stammend, sind in Tab. 10 zusammengefaßt, die Darstellungsvorschriften in Tab. 11. Soweit dies nötig war (siehe Tab. 1), wurden die Arbeiten unter Lichtausschluß, unter Stickstoff und mit absoluten Lösungsmitteln ausgeführt.

Tabelle 10 Analysen

Substanz	C gef. (ber.)	H gef. (ber.)	N gef. (ber.)	P gef. (ber.)	O, S oder Se gef. (ber.)
$\left\{ \begin{array}{l} [(C_6H_5)_2PS]_2 \\ [(CD_3)_2PS]_2 \end{array} \right.$	26,23 (25,80) 24,47 (24,23)	6,46 (6,50) 12,10 (12,19)			
$(C_6H_5)_2PON_3$	59,20 (59,26)	3,91 (4,14)	15,18 (17,27)	12,41 (12,73)	6,34 (6,57)
$(C_6H_5)_2PSN_3$	55,61 (55,59)	4,06 (3,89)	15,65 (16,21)	10,62 (11,94)	13,36 (12,37)
$(CH_3)_2PSeN_3$	13,09 (13,17)	3,21 (3,32)	22,92 (23,08)	17,14 (17,02)	43,19 (43,37)
$(C_2H_5)_2PSeN_3$	24,10 (22,88)	4,92 (4,80)	19,67 (20,00)	14,69 (14,74)	37,03 (35,58)

Tabelle 11 Darstellungsvorschriften

Produkt	Ausgangsverbindungen		g	flüssige Phase <sup>a)</sup> ml	Reaktionsverlauf <sup>b)</sup>			Aufarbeitung <sup>c)</sup>
	g	g			t	°C/t	°C/t	
$[(CD_3)_2PS]_2$	18,0	$CD_3Br + 4,3 Mg$	9,2	$PSCl_3$	200	$Et_2O$	1 h 5/ — / —	Hydr., -LM, Um
$(CD_3)_2POCl$	1,29	$[(CD_3)_2PS]_2$	0,8	$SOCl_2$ <sup>d)</sup>	15	$C_6H_6$	1 h <sup>e)</sup> 0/ — /1 h 80	Fi, -LM, HV-S
$(CD_3)_2PSCl$	1,58	$[(CD_3)_2PS]_2$	1,07	$SO_2Cl_2$	10	$C_6H_6$	0,3 h 5/ — / —	-LM, HV-K
$(CD_3)_2PON_3$	0,45	$(CD_3)_2POCl$	0,5	$NaN_3$	10	Pyridin	— /10 h 20/ —	Fi, -LM, T. Um in Pentan
$(CD_3)_2PSN_3$	0,7	$(CD_3)_2PSCl$	0,6	$NaN_3$	20	Aceton	— / 5 h 20/ —	Fi, -LM, HV-S
$(CH_3)_2PSeCl$	3,0	$(CH_3)_2PCl$ <sup>f)</sup>	2,8	gr. Se	—		0,5 h 20/ — /1 h 50	HV-K, HV-D
$(CH_3)_2PSeBr$	20	$(CH_3)_2PBr + g)$ $(CH_3)_2PBr_3$	11,0	gr. Se	100	Toluol	1 h 20/ — /1 h 50	Fi, -LM, HV-D
$(CH_3)_2PSeN_3$	7,3	$(CH_3)_2PSeBr$	2,4	$NaN_3$	25	Aceton	2 h 0/12 h 20/ —	Fi, -LM, 2HV-D
$(C_2H_5)_2PSeN_3$	9,0	$(C_2H_5)_2PSeCl$	3,25	$NaN_3$	25	Aceton	2 h 0/10 h 20/ —	Fi, -LM, HV-D
$(C_6H_5)_2PSeCl$	27,2	$(C_6H_5)_2PCl$	9,7	gr. Se	—		2 h 20/ <sup>h)</sup> — /1 h 150	HV-D
$(C_6H_5)_2PSeN_3$	19,7	$(C_6H_5)_2PSeCl$	6,5	$NaN_3$	30	Pyridin	— /10 h 20/ —	Fi, -LM, 2 T. Um in Aceton

a) Lösungs- bzw. Aufschlammungsmittel

b) Der Reaktionsverlauf wird durch die Temperatur bei der Zugabe, die anschließende Reaktionszeit und -temperatur und eine eventuell notwendige Temperaturerhöhung beschrieben

c) Die Abkürzungen sind: Hydr = Hydrolyse, -LM = Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum, Um = Umkristallisation, T. Um = Tieftemperaturumkristallisation, Fi = Filtration, HV = Hochvakuum, S = Sublimation, K = Kondensation, D = Destillation

d) Lösung in 10 ml Benzol

e) Die Reaktion verläuft nach der intermediären Bildung des Thiophosphinsäurechlorids äußerst heftig

f) [12, 13] g) [54] h) Am Äquivalenzpunkt tritt ein Farbumschlag von grüngelb nach rotbraun auf

## Literatur

- [1] H. FR. SCHRÖDER u. J. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. **418**, 247 (1975) (1. Mitteilung).
- [2] H. FR. SCHRÖDER, Dissertation, Univ. Marburg 1976.
- [3] R. A. BALDWIN, C. O. WILSON u. R. I. WAGNER, J. Org. Chem. **32**, 2172 (1967).
- [4] Bayer AG, (Erf. G. SCHRADER) D.B.P. 1058056 (27. Mai 1959) [C. A. **55**, 7290 b (1961)].
- [5] S. IVIN, I. D. SHELAKOVA u. V. K. PROMONENKOV, Zh. Obshch. Khim. **40**, 561 (1970) [C. A. **73**, 14940a (1970)].
- [6] American Potash and Chem. Corp. (Erf. K. L. PACIOREK u. R. KRATZER) US-Pat. 3272846 (13. Sept. 1966) [C. A. **65**, 18618 g (1966)].
- [7] I. M. FILATOVA, E. L. ZAITSEVA, A. P. SIMONOV u. A. Y. YAKUBOVICH, Zh. Obshch. Khim. **38**, 1304 (1968) [C. A. **69**, 8709 1b (1968)].
- [8] K. L. PACIOREK, Inorg. Chem. **3**, 96 (1964).

- [9] R. A. BALDWIN u. R. M. WASHBURN, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 4466 (1961); *J. Org. Chem.* **30**, 3860 (1965).
- [10] J. MÜLLER u. H. FR. SCHRÖDER, *Z. anorg. allg. Chem.* **450**, 149 (1979).
- [11] R. PANTZER, W. D. BURCKHARDT, E. WALTER u. J. GOUBEAU, *Z. anorg. allg. Chem.* **416**, 297 (1975); W. D. BURCKHARDT, E.-G. HÖHN u. J. GOUBEAU, *Z. anorg. allg. Chem.* **442**, 19 (1978).
- [12] HOUBEN-WEYL, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Auflage, Band 12/1, S. 244 u. 274, Herausg. E. MÜLLER, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1963; L. MAIER, *Chem. Ber.* **94**, 3051 (1961); L. MAIER, *Chem. Ber.* **94**, 3056 (1961); Bayer AG (Erf. R. CÖLLN u. G. SCHRADER) D.B.P. 1054453 (9. Apr. 1959) [*C. A.* **55**, 6375 b (1961)].
- [13] H. E. ULMER, L. C. D. GROENWEGHE u. L. MAIER, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **20**, 82 (1961).
- [14] J. D. LEE u. G. W. GOODACRE, *Acta Crystallogr.* **B 27**, 302 (1971).
- [15] H. NIEBERGALL u. B. LANGENFELD, *Chem. Ber.* **95**, 64 (1962).
- [16] W. KUCHEN u. H. KNOP, *Chem. Ber.* **99**, 1663 (1966).
- [17] S. ELBEL u. H. TOM DIECK, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1762.
- [18] H. REMY, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 11. Aufl., Bd. 2, S. 656, Akadem. Verlagsanstalt, Leipzig 1961.
- [19] F. SEEL u. K.-D. VELLEMAN, *Chem. Ber.* **104**, 2972 (1971).
- [20] M. HALMAN u. Y. KLEIN, *Advan. in Mass Spec.* **3**, 267 (1966).
- [21] Y. WADA u. R. W. KISER, *J. Phys. Chem.* **68**, 2290 (1964).
- [22] R. A. SPENCE u. J. M. SWAN, *Austr. J. Chem.* **22**, 2359 (1969).
- [23] D. H. WILLIAMS, R. S. WARD u. G. COOKS, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 966 (1968).
- [24] K. HENRICK, M. MICKIEWICZ, N. ROBERTS, E. SHEWCHUK u. S. B. WILD, *Austr. J. Chem.* **28**, 1473 (1975).
- [25] J. GOUBEAU, H. REINHARDT u. D. BIANCHI, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt/M.)* **12**, 387 (1957).
- [26] A. H. COWLEY u. W. D. WHITE, *Spectrochim. Acta* **22**, 1431 (1966).
- [27] H. GERDING, D. H. ZIJP, F. N. HOOGE, G. BLASSE u. P. J. CHRISTEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **84**, 1274 (1965).
- [28] A. H. COWLEY u. H. STEINFINK, *Inorg. Chem.* **4**, 1827 (1965).
- [29] J. R. DURIG, D. W. WERTZ, B. R. MITCHELL, F. BLOCK u. J. M. GREENE, *J. Phys. Chem.* **71**, 3815 (1967).
- [30] G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. 2, S. 315, van Nostrand Comp., New York 1945.
- [31] P. J. D. PARK u. P. J. HENDRA, *Spectrochim. Acta A* **24**, 2081 (1968).
- [32] M. BAUDLER u. H. GUNDLACH, *Naturwissenschaften* **42**, 152 (1955).
- [33] J. GREEN, *Spectrochim. Acta A* **24**, 137 (1968).
- [34] A. CREIGHTON, *Austr. J. Chem.* **20**, 583 (1967).
- [35] D. E. C. CORBRIDGE, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Bd. 6, S. 235 und 269, (Herausg.: M. GRAYSON u. E. J. GRIFFITH) Interscience Publ., New York 1969.
- [36] G. DEACON u. J. GREEN, *Spectrochim. Acta A* **24**, 845 (1968).
- [37] J. GOUBEAU u. D. LANGHARDT, *Z. anorg. allg. Chem.* **338**, 163 (1965).
- [38] J. GOUBEAU u. P. WENZEL, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt/M.)* **45**, 31 (1965).
- [39] W. BUDER u. A. SCHMIDT, *Chem. Ber.* **106**, 3812 (1973).
- [40] D. WHIFFEN, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1350.
- [41] G. DEACON u. J. GREEN, *Chem. Ind. (London)* **1965**, 1031.
- [42] D. BROWN u. A. MOHAMMED, *Spectrochim. Acta* **21**, 659 (1965).
- [43] R. A. ZINGARO, *Inorg. Chem.* **2**, 192 (1963).
- [44] J. V. BELL, J. HEISLER, H. TANNENBAUM u. J. GOLDENSON, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 5185 (1954).
- [45] V. MARK, C. H. DUNGAN, M. M. CRUTCHFIELD u. J. R. VAN WAZER, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Bd. 5, S. 227, (Hrsg.: M. GRAYSON u. E. J. GRIFFITH) Interscience Publ., New York 1967.

- [46] J. F. NIXON u. R. SCHMUTZLER, *Spectrochim. Acta* **22**, 565 (1966).
- [47] E. LINDNER u. W. P. MEIER, *J. Organomet. Chem.* **114**, 67 (1976).
- [48] M. VOLKHOZ, O. STELZER u. R. SCHMUTZLER, *Chem. Ber.* **111**, 890 (1978).
- [49] R. K. HARRIS u. R. G. HAYTER, *Can. J. Chem.* **42**, 2282 (1964).
- [50] S. AIME, R. K. HARRIS, E. M. MCVICKER u. M. FILD, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2144.
- [51] W. MCFARLANE u. D. S. RYCROFT, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2162.
- [52] C. GLIDEWELL u. E. J. LESLIE, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 527.
- [53] H. REINHARDT, D. BIANCHI u. D. MÖLLE, *Chem. Ber.* **90**, 1656 (1957).
- [54] L. MATER, *Helv. Chim. Acta* **46**, 2026 (1963).

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Oktober 1978.

Anschr. d. Verf.: Dr. HORST FR. SCHRÖDER u. Dr. JOACHIM MÜLLER, Fachbereich Chemie d. Univ.,  
Lahnberge, D-3550 Marburg