

Amino-phosphane. X¹⁾

Einige Additionsreaktionen von N-Diphenylphosphino-tetraphenyldiphosphin-imid

Von L. MEINEL und H. NÖTH*)

Mit 5 Abbildungen

Inhaltsübersicht. Das reaktive Zentrum der Verbindung $(C_6H_5)_2P-P(C_6H_5)_2=N-P(C_6H_5)_2$ gegenüber elektrophilen Agentien ist das N-gebundene P(III)-Atom: Diphenylphosphorchlorid liefert Octaphenyltetraphosphor-nitrid-chlorid $[(C_6H_5)_2P-P(C_6H_5)_2=N-P(C_6H_5)_2-Cl]$, Methyljodid das Salz $[(C_6H_5)_2P-P(C_6H_5)_2=N-P(C_6H_5)_2-CH_3]J$ und Schwefel über das Monosulfid $(C_6H_5)_2P-P(C_6H_5)_2=N-P(C_6H_5)_2=S$ unter härteren Bedingungen das Disulfid $S=P(C_6H_5)_2-P(C_6H_5)_2=N-P(C_6H_5)_2=S$. Das Monosulfid entsteht auch bei der Einwirkung von Diphenylphosphorchlorid auf $(C_6H_5)_2P(S)N[Si(CH_3)_3]_2$. Zur Sicherung der Strukturen wurden neben ³¹P-KMR- und IR-Spektren bei den Sulfiden zusätzlich Brom-Abbaureaktionen herangezogen.

Abstract. Diphenylphosphorous chloride and methyl iodide add readily to the N-bonded P(III)-atom of $(C_6H_5)_2P-P(C_6H_5)_2=N-P(C_6H_5)_2$ forming the salts $[(C_6H_5)_2P-P(C_6H_5)_2=N-P(C_6H_5)_2-Cl]$ and $[(C_6H_5)_2P-P(C_6H_5)_2=N-P(C_6H_5)_2-CH_3]I$, respectively. A similar behaviour is observed with sulfur: Under mild conditions $(C_6H_5)_2P-P(C_6H_5)_2=N-P(C_6H_5)_2=S$ is formed but forcing conditions are required to produce $S=P(C_6H_5)_2-P(C_6H_5)_2=N-P(C_6H_5)_2=S$. The monosulfide is also obtained by treating $(C_6H_5)_2P(S)N[Si(CH_3)_3]_2$ with diphenylphosphorous chloride, indicating the favoured

formation of the phosphazene system $\begin{array}{c} | & & | \\ >P-P=N-P=S \\ | & & | \end{array}$ as compared with the phosphazene system $S=P-N(P<)_2$. Confirmation of the structures comes from ³¹P nmr and IR data, and for the sulfides also from their degradation with bromine.

Die Ammonolyse von Diphenylphosphorchlorid, $Ph_2PCl^{1a)}$, verläuft über die Stufe des instabilen, leicht Ammoniak abspaltenden Diphenylphosphino-amins, $Ph_2PNH_2^2)$, zu dem stabilen Bis(diphenylphosphino)-imin,

¹⁾ IX. Mitteilung: H. G. MARDERSTEIG, L. MEINEL u. H. NÖTH, Z. anorg. allg. Chem. **368**, 254 (1969).

^{1a)} Abkürzungen: Ph = Phenyl, Me = Methyl, Ät = Äthyl.

²⁾ O. SCHMITZ-DUMONT, B. ROSS u. H. KLIEBER, Angew. Chem. **79**, 869 (1967).

*) Neue Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der Universität, München 2, Meiserstr. 1.

(Ph_2P) $_2\text{NH}^{2-5}$). Eine Umsetzung des Bis(diphenylphosphino)-imins mit Diphenylphosphorchlorid gelingt unter Zusatz von Triäthylamin als Protonenakzeptor, wobei statt eines Tris(diphenylphosphino)-amins, (Ph_2P) $_3\text{N}$, das isomere N-Diphenylphosphino-tetraphenyldiphosphin-imid, $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2=\text{N}-\text{PPh}_2$, entsteht³⁾.

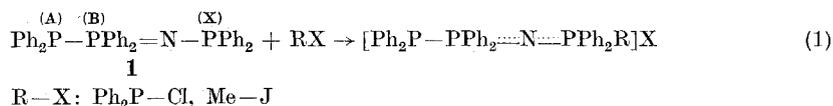
Das N-Diphenylphosphino-tetraphenyldiphosphin-imid bietet elektrophilen Agentien drei verschiedene Angriffspunkte — die beiden endständigen Phosphoratome und das Stickstoffatom — über deren abgestufte Reaktivität hier berichtet werden soll.

Bei Amino-phosphanen, $\text{R}_2\bar{\text{N}}-\bar{\text{P}}\text{R}_2$, erwies sich der Phosphor, verglichen mit dem Stickstoff, als der stärkere Donor, was auf die geringere Elektronegativität des Phosphoratoms, seine stärkere Polarisierbarkeit und seine Fähigkeit zurückgeführt wird, π -Bindungen über unbesetzte d-Bahnfunktionen, $\text{R}_2\overset{\oplus}{\text{N}}=\overset{\ominus}{\text{P}}\text{R}_2$, ausbilden zu können⁶⁾.

Nimmt man ein Gleiches auch für obiges System an, so ist als Nächstes zwischen den beiden endständigen Phosphoratomen zu unterscheiden. Eine wahrscheinlich anteilige Grenzstruktur, $\text{Ph}_2\overset{\oplus}{\text{P}}-\overset{\ominus}{\text{P}}\text{Ph}_2-\bar{\text{N}}=\overset{\ominus}{\text{P}}\text{Ph}_2$, und eine günstige Ladungsverteilung im resultierenden „Addukt“ $[\text{Ph}_2\bar{\text{P}}-\overset{\ominus}{\text{P}}\text{Ph}_2\cdots\bar{\text{N}}\cdots\overset{\oplus}{\text{P}}\text{Ph}_2\text{R}]^+\text{X}^-$ lassen das N-gebundene P(III)-Atom bevorzugt zur Addition elektrophiler Agentien befähigt erscheinen, während andererseits die Addition an das P-gebundene P(III)-Atom eine Struktur ergeben würde, in der die miteinander verbundenen Phosphoratome durch gleichartige Polarisierung eine gewisse abstoßende Kraft erfahren gemäß $[\text{R}-\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\oplus}{\text{P}}\text{Ph}_2-\overset{\ominus}{\text{P}}\text{Ph}_2-\bar{\text{N}}-\bar{\text{P}}\text{Ph}_2]^+\text{X}^-$. Die experimentelle Überprüfung bestätigt diese Überlegung.

Anlagerungen von Diphenylphosphorchlorid und Methyljodid an $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2=\text{N}-\text{PPh}_2$

Die Umsetzungen von N-Diphenylphosphino-tetraphenyldiphosphin-imid (1) mit Diphenylphosphorchlorid und Methyljodid entsprechen Gl. (1).



³⁾ H. NÖTH u. L. MEINEL, Z. anorg. allg. Chem. **349**, 225 (1967).

⁴⁾ D. F. CLEMENS u. H. H. SISLER, Inorg. Chem. [Washington] **4**, 1222 (1965).

⁵⁾ D. S. PAYNE, Privatmitteilung 1965.

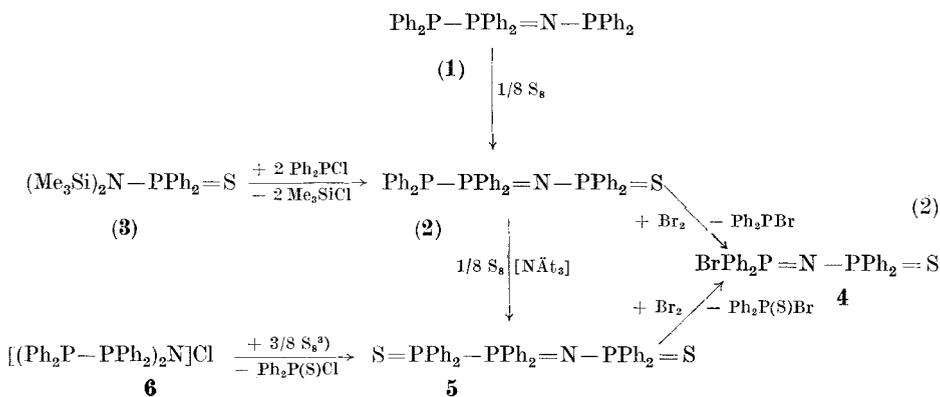
⁶⁾ H. NÖTH u. H. J. VETTER, Chem. Ber. **98**, 1981 (1965); D. IMBERY u. H. FRIEBOLIN, Z. Naturforsch. **23b**, 759 (1968).

Ein polares Solvens, wie Acetonitril, beschleunigt die Umsetzung der Base **1** mit Ph_2PCl beträchtlich. Für die rasche Addition von Methyljodid an **1** reicht hingegen schon das unpolare Lösungsmittel Benzol aus. Der Beweis für die Struktur des mit Diphenylphosphorchlorid erhaltenen Salzes folgt aus dem Vergleich mit einem authentischen Produkt³⁾ sowie aus dem ^{31}P -Kernresonanzspektrum. Die Struktur des Methyljodidaddukts ergibt sich aus dem Infrarot- und dem Protonenresonanzspektrum (s. diese).

Anlagerungen von Schwefel an $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2=\text{N}-\text{PPh}_2$ und Abbaureaktionen mit Brom

Über Reaktionen von Schwefel mit **1** unterrichtet das Schema (2), in dem auch zwei unabhängige Synthesen und die zur chemischen Strukturbestimmung dienenden Umsetzungen mit Brom aufgeführt sind.

Zunächst nimmt die gelbe Benzollösung von **1** rasch Schwefel zu farblosem N-Diphenylthiophosphoryl-tetraphenyldiphosphinimid (**2**) auf.



Die Struktur dieses Monosulfids wird durch unabhängige Synthese aus Diphenylthiophosphonsäure-bis(trimethylsilyl)amid (**3**) und Diphenylphosphorchlorid erhärtet⁷⁾ sowie durch den Abbau des Moleküls mit Brom, der N-Diphenylthiophosphoryl-brom-diphenylphosphinimid (**4**) und Diphenylphosphorbromid liefert. Läge hingegen das Isomere $\text{S}=\text{PPh}_2-\text{PPh}_2=\text{N}-\text{PPh}_2$ vor, so sollte Brom zu den Spaltprodukten $\text{Ph}_2\text{P(S)Br}$ und $\text{BrPh}_2\text{P}=\text{N}-\text{PPh}_2$ bzw. dessen Br_2 -Addukt führen.

Die Anlagerung eines weiteren Schwefelatoms an **2** zu dem N-Diphenylthiophosphoryl-tetraphenyldiphosphinsulfidimid (**5**) gelingt in siedendem Benzol erst nach Zugabe von Triäthylamin als Katalysator oder beim Zu-

⁷⁾ Dabei entsteht **2** unabhängig vom Molverhältnis der Reaktionspartner. Die Umsetzung ist zugleich ein neues Beispiel für die eingangs erwähnte anomale Substitution; statt des Aminophosphans $\text{S}=\text{PPh}_2-\text{N}(\text{PPh}_2)_2$ bildet sich das Phosphinimid **2**.

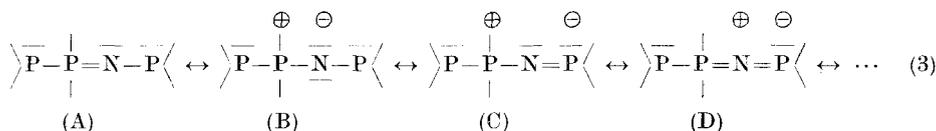
sammenschmelzen mit Schwefel, so daß sich die zweite S-Anlagerung bemerkenswert erschwert zeigt. In das Schema (2) ist ergänzend die Einwirkung überschüssigen Schwefels auf das Salz **6** aufgenommen, bei der sich, wie von uns früher berichtet³⁾, unter Aufspaltung einer P—P-Bindung ebenfalls das Disulfid **5** neben Diphenylthiophosphorylchlorid bildet. Der Bromabbau von **5** erfolgt analog dem von **2** und schließt somit andere Strukturen, wie z. B. $S=PPh_2-S-PPh_2=N-PPh_2$ oder $(S=PPh_2)_2N-PPh_2$, aus.

Mit den Infrarot- und ³¹P-Kernresonanzspektren (s.w.u.) sind weitere Beweise für die in Schema (2) aufgezeichneten Strukturen gegeben.

Diskussion

Die Additionsreaktionen bestätigen das höhere nucleophile Potential des N-ständigen P(III)-Atoms der Base **1**. Eine Mesomeriebetrachtung, die einleitend angedeutet worden ist, trägt zum Verständnis dieses Molekülverhaltens bei.

In dem Resonanzformalismus (3)**) kommt den Grenzstrukturen (A)



und (B) wohl das größere Gewicht am Grundzustand von **1** zu. Da in ihnen jedoch die beiden End-P-Atome gleichwertig sind, müssen für eine Aussage über das Verhalten des Moleküls gegenüber elektrophilen Agentien weitere Grenzstrukturen herangezogen werden. Die Strukturen (C) und (D) versehen das N-gebundene P(III)-Atom mit einer höheren Elektronendichte als in (A) und (B) gegeben, während sich Gleiches für das P-gebundene P(III)-Atom nur mit energetisch sehr ungünstigen Elektronenverteilungen,

z. B. $\left\langle \overset{\ominus}{\overline{P}}=\overset{\oplus}{\underset{|}{\overline{P}}}-\overline{N}-\overline{P} \right\rangle$, formulieren läßt.

Bezüglich der Hybridisierung der Gerüstatome in **1** kann das Verhalten des Moleküls gegenüber elektrophilen Agentien mit einem angenäherten sp³-Zustand des N-ständigen P(III)-Atoms erklärt werden, worauf auch die chemischen Verschiebungen des ³¹P-Kernresonanzspektrums von **2** (s.w.u.) schließen lassen.

Infrarotspektren

In den Infrarotspektren (vgl. Abb. 1—3) der hier beschriebenen Verbindungen ist vor allem die antisymmetrische P=N—P-Valenzschwingung von

***) Beiträge durch die Phenylgruppen sind außer acht gelassen.

Interesse. Sie ist nach der Arbeit von WIEGRÄBE, BOCK und LÜTTKE⁸⁾ über die P=N-Valenzschwingung N-substituierter Triphenylphosphin-imide im Bereich von 1170 bis 1385/cm lokalisiert. Die von uns an **1** bis **6** (ohne **3**) beobachteten P₂N-Banden fallen ebenfalls in diesen Bereich und weisen den aus Abb. 4 ersichtlichen Gang auf. Zum Vergleich sind noch einige Verbindungen mit Y—P=N—P—X-Skelett angeführt.

Wird das freie Elektronenpaar am P-Atom X von **1**, $\begin{array}{c} \text{(A)} \quad \text{(B)} \quad \text{(X)} \\ \diagup \quad \text{P} \text{---} \text{P} \text{=} \text{N} \text{---} \text{P} \text{---} \diagdown \\ \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{---} \end{array}$, durch ein Elektrophil in Anspruch genommen, so verschiebt sich die P₂N-

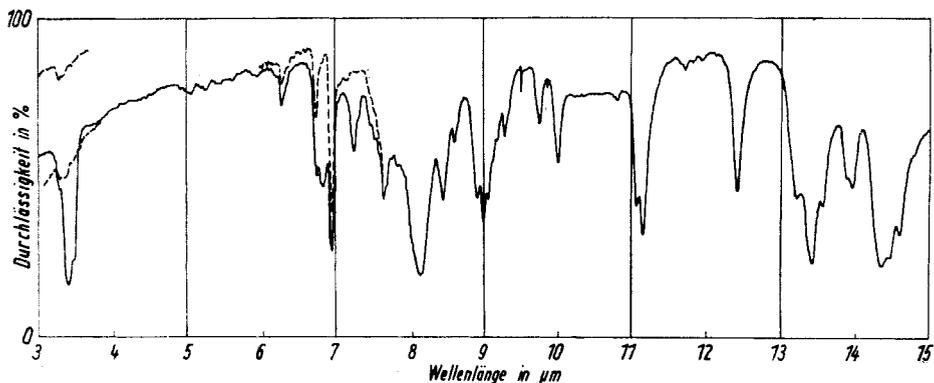


Abb. 1. Infrarotspektrum von $[\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2=\text{N}-\text{PPh}_2\text{Me}]\text{J}$ in Nujol- (---) bzw. Hostafion-Suspension (—)

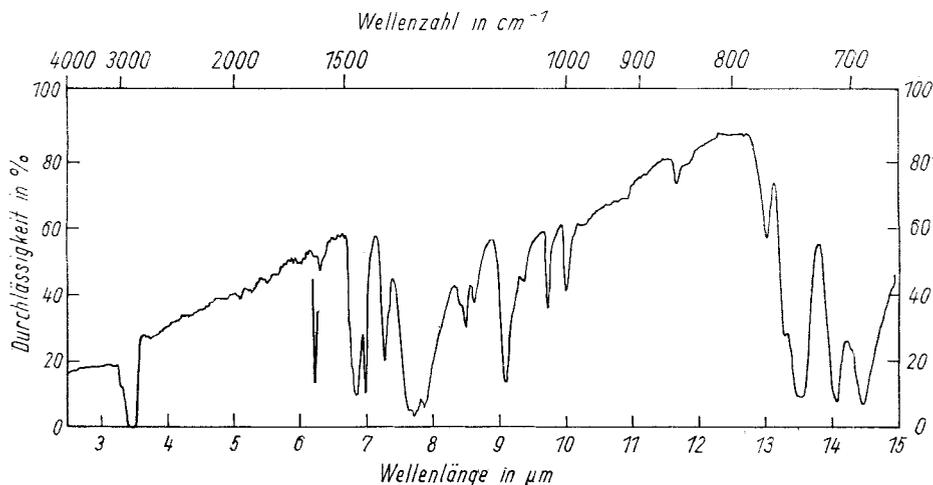


Abb. 2. Infrarotspektrum von $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2=\text{N}-\text{PPh}_2=\text{S}$ in einer Nujolaufschlämmung

⁸⁾ W. WIEGRÄBE, H. BOCK u. W. LÜTTKE, Chem. Ber. **99**, 3737 (1966).

Bande zu höheren Wellenzahlen. Die Bindungsverfestigung, die sich mit dieser Verschiebung bekundet, beruht wahrscheinlich auf größeren Doppelbindungsanteilen in den mesomeriestabilisierten Kationen $\left[-\overset{|}{\underset{|}{\text{P}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{N}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{P}}}- \right]^+$, im Vergleich zu der Ausgangsverbindung. Eine derartige Gruppierung läßt sich auch für die Sulfide mit ihrer polaren Grenzstruktur $-\overset{|}{\underset{|}{\text{P}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{N}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{P}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{S}}}$ aufstellen. Die Faktoren, die den systematischen Gang nach Abb. 4 bewirken, sind aber zweifelsohne vielfältiger.

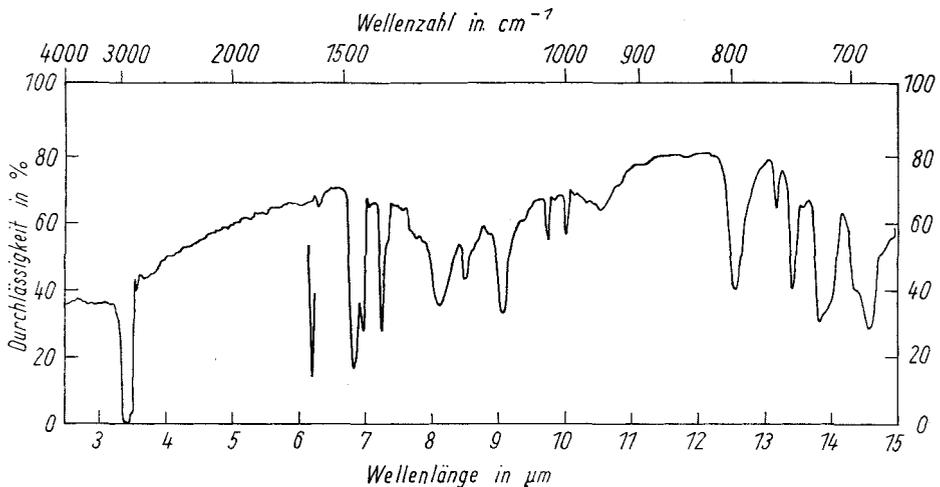


Abb. 3. Infrarotspektrum von $\text{Br}-\text{PPh}_2=\text{N}-\text{PPh}_2=\text{S}$ in einer Nujolaufschlammung

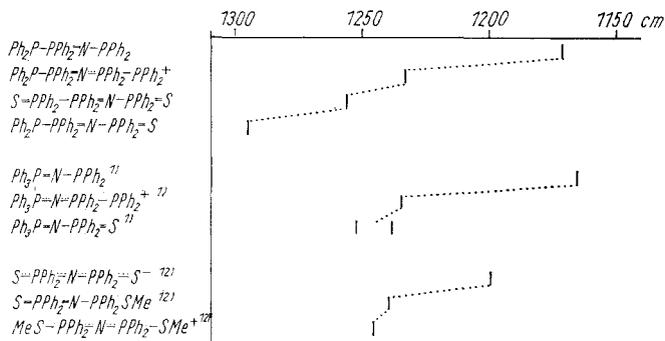


Abb. 4. Abhängigkeit von $\nu_{\text{as}} \text{P}_2\text{N}$ bei einigen Phosphin-imiden $\text{Y}-\text{P}=\text{N}-\text{P}-\text{X}$ von den Substituenten X und Y

Eine Korrelation zwischen der $\text{P}=\text{N}$ -Frequenz und den Gruppenelektro negativitäten von X und Y konnte nicht gefunden werden. Desgleichen erwies sich eine gewisse Parallelität zwischen der Lage von $\nu_{\text{as}} \text{P}_2\text{N}$ und der Abschirmung der P-Atome in der ^{31}P -Kernreso-

nanz bei der Auswertung eines größeren Vergleichsmaterials publizierter Daten⁹⁻¹⁴) als zufällig. Nur innerhalb einfacher P=N-X-Systeme, bei denen X geringfügig variiert wird, spiegelt sich der Anstieg von ν P=N in einer verbesserten Abschirmung des Phosphoratoms wider, was auf „Bindungsbeanspruchung des Stickstoffelektronenpaares durch den Phosphor“ zurückgeführt wird¹⁴).

Die symmetrische P₂N-Schwingung läßt sich den IR-Spektren meist nicht so eindeutig wie die antisymmetrische entnehmen.

Im Falle von **6** scheint sie nicht die von uns früher zitierte Bande bei 718/cm³) zu sein. Diese ist, wie wir nun an umfangreichem Untersuchungsmaterial feststellen können, viel-

Tabelle 1

Lage von charakteristischen IR-Banden der Verbindungen **1** bis **6** (ohne **3**) in cm⁻¹. Die Spektren wurden als Nujolaufschlammungen aufgenommen (Genauigkeit der Angabe: ± 5 /cm)

	Ph ₃ P=N-PPh ₃	Ph ₃ P=N-PPh ₃ -N-PPh ₃ [Cl]	Ph ₃ P=N-PPh ₃ (S)	Ph ₃ P(S)-PPh ₃ =N-PPh ₃ (S)	BrPPh ₃ P=N-PPh ₃ (S)
ν_{as} P ₂ N	1171 sst	1233 sst	1295 sst 1189 s	1294 sch 1256 sst 1190 st	1287 sch 1229 sst 1170 m
ν PS	755 sch	758 st	768 m	764 st	796 st 759 m
ν_s P ₂ N ?	751 st	(752 sch)	752 sch	758 sch 752 sch	759 m
γ CH	746 st	749 sst (747 sst)	742 sst	745 sst	744 st
	739 sst 731 sch	744 sst (740 sch) (718 m)	737 sst		723 sst 717 sst 713 sch 697 m
„Ph ₂ P(V)“	715 m	717 m	711 st	712 sst	
ν CP, F CC	702 st 692 sst	(695 sst) 692 sst	692 sst	692 sst 685 sst 681 sch	686 sst
	674 m				678 sch

Anmerkung: Die in runde Klammern gesetzten Werte wurden von einer konzentrierten Acetonitril-Lösung des Salzes erhalten.

⁹) K. L. PACLOREK, Inorg. Chem. [Washington] **3**, 96 (1964).

¹⁰) H. H. SISLER u. S. E. FRAZIER, Inorg. Chem. [Washington] **4**, 1204 (1965).

¹¹) H. H. SISLER, H. S. AHUJA u. N. L. SMITH, Inorg. Chem. [Washington] **1**, 84 (1962).

¹²) A. SCHMIDPETER u. H. GROEGER, Z. anorg. allg. Chem. **345**, 106 (1966).

¹³) H. W. ROESKY, Chem. Ber. **101**, 3679 (1968).

¹⁴) A. SCHMIDPETER, H. BRECHT u. J. EBELING, Chem. Ber. **101**, 3902 (1968).

mehr charakteristisch für das Vorliegen von zwei Phenylresten, die an einem P(V)-Atom der Koordinationszahl vier gebunden sind. Bei anderen Triphenylphosphin-imid-Derivaten wurde die Bande als P-Phenyl(2)-Schwingung bezeichnet⁸⁾.

Weitere charakteristische Banden der Verbindungen **1**–**6** (ohne **3**) sind in der Tab. 1 aufgeführt.

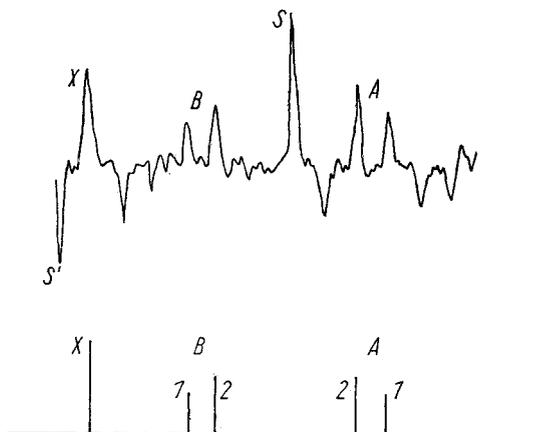
Kernmagnetische ³¹P-Resonanzspektren

Die kernmagnetischen ³¹P-Resonanzspektren geben insbesondere über die Isomerieverhältnisse der untersuchten Verbindungen Auskunft. Die Spektren sind typische AB- (für **6**) oder ABX-Spektren (für **1** und **2**) mit Kopplungskonstanten $J_{P_A-P_B}$ im Bereich von 250–270 Hz. Die P–P-Kopplungen sichern das P=P=N–P-Skelett und schließen zugleich das isomere (P)₃N-Gerüst eindeutig aus.

Die einzelnen Meßwerte sind in der Tab. 2 zusammengestellt. Außerdem sind die Werte für ein einfaches P=N–P-System¹⁾ mit aufgeführt. Aus ihrem Vergleich wird ersichtlich, daß die Addition der Elektrophilen an dem N-gebundenen P(III)-Atom der Base **1** stattgefunden hat.

In Abb. 5 ist das ³¹P–KMR-Spektrum von **2** wiedergegeben.

Abb. 5. Beobachtetes und berechnetes ³¹P-Kernresonanzspektrum von $\text{Ph}_2\overset{\text{A}}{\text{P}}-\overset{\text{B}}{\text{P}}\text{Ph}_2=\overset{\text{X}}{\text{N}}-\overset{\text{S}}{\text{P}}\text{Ph}_2=\text{S}$ (**2**) in Benzol (85proz. H₃PO₄ als externer Standard). Die relativen Intensitäten der Signale von **2** verhalten sich (mit $A_1 = B_1$ und $A_2 = B_2$) wie $X : B_1 : B_2 = 2,17 : 1,39 : 1,00$. Sie wurden aus den Höhen ermittelt, da für eine Integrierung der Flächen die absolute Intensität der Signale nicht ausreichte. Die berechneten Werte (mit $\sin \alpha = 256/1480 = 0,173$) betragen 2,41 : 1,41 : 1,00



Die Addition von Schwefel an **1** zu **2** bewirkt am P-Atom X lediglich eine geringfügige Verschiebung nach niedrigerem Feld um etwa 4 ppm. Vergleichsweise beträgt die Differenz 50 ppm beim Übergang von Triphenylphosphin (8 ± 1 ppm) zu dem Triphenylphosphinsulfid ($-42,6 \pm 0,5$ ppm)^{17b)}. Hätte sich der Schwefel an das P-Atom A von **1** angelagert, so wäre sicherlich eine ähnlich große Niedrigfeldverschiebung zu beobachten gewesen, was als indirekter Schluß für die angegebene Struktur gewertet werden kann. Das Fehlen einer größeren Differenz in den chemischen Verschiebungen von **1**

Tabelle 2
Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der ^{31}P -Kernresonanzspektren der Verbindungen I bis 6 (ohne 3),
sowie einiger Vergleichsverbindungen

Verbindung	Solvens	Chemische Verschiebung (ppm)				Kopplungskonstante (Hz)	
		$\text{--}\overset{\text{ }}{\text{P}}\text{--}\overset{\text{ }}{\text{N}}\text{--}$	$\text{--}\overset{\text{ }}{\text{P}}\text{--}\overset{\text{ }}{\text{N}}\text{--}$	$\text{--}\overset{\text{ }}{\text{P}}\text{--}\overset{\text{ }}{\text{N}}\text{--}$	$\text{--}\overset{\text{ }}{\text{P}}\text{--}\overset{\text{ }}{\text{N}}\text{--}$	I _{PP}	I _{PNP}
$\text{Ph}_2\text{P--PPh}_2\text{=N--PPh}_2$	C_6H_6					249	93
$[\text{Ph}_2\text{P--PPh}_2\text{:N=N:PPh}_2\text{--PPh}_2]^+\text{Cl}^-$	CH_3CN				-17,2	270	
$\text{Ph}_2\text{P--PPh}_2\text{=N--PPh}_2(\text{S})$	C_6H_6	-43,9			-25,2	256	
$\text{Ph}_3\text{P}(\text{S})\text{--PPh}_2\text{=N--PPh}_2(\text{S})$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_4$	-43,3			-19,9		
$\text{Ph}_3\text{P=N--PPh}_2$	C_6H_6						107
$[\text{Ph}_2\text{P--N--PPh}_2\text{--PPh}_2]^+\text{Cl}^-$	CH_3CN					261	
$\text{Ph}_3\text{P=N--PPh}_2(\text{S})$	C_6H_6	-43,7			-25,7		
$\text{BrPh}_2\text{P=N--PPh}_2(\text{S})$	C_6H_6	-45,8					

und 2 ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß dem P-Atom X in 1 schon eine angenäherte sp^3 -Konfiguration zukommt. Mit dieser Annahme würde zugleich die beachtlich hohe Nucleophilität des N-ständigen P-Atoms erklärt sein.

Die an sich gute Löslichkeit von $[\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2\text{---N---PPh}_2\text{Me}]\text{J}$ in Chloroform reichte für ein ^{31}P -KMR-Spektrum nicht ganz aus. Man erkennt mit Sicherheit nur ein Signal bei $-26,1$ ppm, das als intensivstes der MePh_2P -Gruppe zuzuordnen ist. Eine Aufspaltung dieses relativ breiten Signals durch die Methylprotonen ließ sich nicht feststellen.

Im ^1H -Kernresonanzspektrum dieser Verbindung findet man in CDCl_3 -Lösung das Dublett der CH_3 -Protonen bei $\tau = 7,85$ ppm ($J_{\text{PCH}_3} = 12,3$ Hz) und im erwarteten Bereich ($\tau \approx 2,3$ ppm) das Multipllett der Phenylprotonen. Das Flächenverhältnis der Phenyl- zu den Methylprotonen entspricht innerhalb der Fehlergrenzen dem berechneten Wert. Besäße das Methyljodid-Addukt hingegen die Struktur $[\text{MePh}_2\text{P}-\text{PPh}_2\text{---N---PPh}_2]\text{J}$, so müßte die P—P-Koppelung zu einer weiteren Aufspaltung der CH_3 -Protonensignale führen. Das beobachtete Dublett spricht also für die angenommene Stellung der Methylgruppe am P-Atom X.

Schlußbemerkung

Die Isomerie zwischen Amino-phosphanen und Phosphin-imiden — sie entspricht der seit der Jahrhundertwende bekannten $\text{P}(\text{OR})_3 - \text{OPR}(\text{OR})_2$ -Isomerie (MICHAELIS-ARBUSOV-Reaktion) — wurde mit dem N-Diphenylphosphino-tetraphenyldiphosphin-imid erstmals aufgezeigt³⁾ und in jüngster Zeit um einen Tautomeriefall¹⁵⁾ bereichert. Das N-Diphenylphosphino-tetraphenyldiphosphin-imid erwies sich bisher als eine sehr reaktionsfähige Verbindung und birgt noch zu untersuchende sterische sowie konformationsanalytische Fragestellungen in sich. Die Verbindung addiert elektrophile Agentien an ihre beiden End-P-Atome, deren Nucleophilität stark abgestuft ist. Nucleophile Agentien greifen die Molekel am mittleren P-Atom an und spalten es auf, worüber an anderer Stelle berichtet werden wird.

Beschreibung der Versuche

Alle Untersuchungen erfolgten in einer Atmosphäre von Sauerstoff-freiem Stickstoff. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Sie wurden mit einem Apparat nach LINSTRÖM in N_2 -gefüllten Kapillaren bestimmt. Die Molmassen wurden kryoskopisch in Benzol ermittelt. Die IR-Spektren fertigten teils ein PERKIN-ELMER-IR-Spektrometer, Modell 21, teils ein PERKIN-ELMER-Infracord-Gerät. Die Kernresonanzmessungen wurden mit den Spektrometern A 60 und HA 100 der Fa. VARIAN vorgenommen. Die Auswertung der ^{31}P -KMR-Spektren erfolgte nach der Seitenbandtechnik (Frequenz 40,5 MHz).

Darstellung und Eigenschaften des Diphenylthiophosphonsäure-bis(trimethylsilyl)-amids (**3**), Fp. 105–107°C, wurden von SCHMITZ-DUMONT und JANSEN¹⁶⁾ beschrieben. Die Vorstufe $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ wurde nach³⁾ dargestellt.

¹⁵⁾ A. SCHMIDPETER u. J. EBELING, Angew. Chem. **80**, 197 (1968).

¹⁶⁾ O. SCHMITZ-DUMONT u. W. JANSEN, Angew. Chem. **80**, 399 (1968).

Octaphenyltetraphosphor-nitrid-chlorid, **6**: Man schlämmt **1** in wenig Acetonitril auf und setzt solange Diphenylphosphorchlorid zu, bis alles **1** gerade in Lösung gegangen ist. Die Kristallisationsneigung von **6** ist relativ gering. Daher erhält man beim Zufügen von Petroläther zu den Lösungen meist nur Öle, aus denen die Verbindung langsam kristallisiert. Das Produkt hält hartnäckig Lösungsmittel fest, das man im Hochvakuum entfernt. Die ^{31}P -Kernresonanzspektren der nach diesem Verfahren erhaltenen Produkte waren mit dem AB-Spektrum des authentischen Produkts identisch³⁾.

Tetraphenyldiphosphor-methyldiphenylphosphor-nitrid-jodid: 0,42 ml (6,7 mMol) Methyljodid werden in 25 ml Benzol gelöst und zu einer Lösung von 3,82 g **1** (6,7 mMol) in 25 ml Benzol unter Rühren getropft. Dabei scheidet sich das Salz rasch als leicht kristallisierendes Öl unter Entfärbung der Lösung ab. Ausbeute: 4,49 g (94%). Nach Umkristallisieren aus Acetonitril: Fp. 175°C (Zers.), Gelbfärbung bereits ab 150°C.

$\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{NP}_3\text{J}$ (711,5) ber.: C 62,46 (gef. 61,64); H 4,68 (4,70); J 17,84 (17,23); N 1,97 (2,03)%.

Diphenylthiophosphoryl-tetraphenyldiphosphin-imid, **2**: a) 4,67 g **1** (8,2 mMol) und 262 mg Schwefel (8,4 mg Atom) werden in 25 ml Benzol 1 Std. unter Rückfluß gekocht. Die fast farblos gewordene Lösung engt man im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation ein, bringt zum Sieden und setzt in der Hitze bis zur beginnenden Trübung Cyclohexan zu. Beim Abkühlen scheiden sich 3,65 g **2** (74%) vom Fp. 138–142°C in farblosen Nadeln ab.

b) 1,0 ml Diphenylphosphorchlorid (5,3 mMol) und 1,01 g (C_6H_5)₂P(S)N[Si(CH₃)₃]₂ **3**, (2,7 mMol) werden in 15 ml Cyclohexan 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Lösungsmittel und gebildetes Trimethylchlorsilan (gef. 99%) zieht man im Vakuum ab. Nach Umkristallisieren des Rückstandes aus Benzol-Cyclohexan erhält man **2** in 93proz. Ausbeute, Fp. 140–145°C.

IR- und ^{31}P -Kernresonanzspektren der nach beiden Verfahren gewonnenen Verbindungen waren identisch. Im Protonenresonanzspektrum waren keine CH₃-Si-Protonen erkennbar.

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{NP}_3\text{S}$ (601,7) ber.: N 2,33; S 5,33; gef.: N 2,32; S 5,02. Mol.-Gew.: gef. 618, 596.

Diphenylthiophosphoryl-tetraphenyldiphosphinsulfid-imid, **5**: a) 2,20 g **2** (3,7 mMol), 352 mg Schwefel (11 mg Atom), 4 ml Benzol und 1 ml Triäthylamin werden 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Danach zieht man alles Flüchtige im Vakuum ab und nimmt den Rückstand in heißem Acetonitril auf. Vom ungelösten Schwefel (246 mg) filtriert man ab und erhält nach Abkühlen 1,51 g (65%) **5** vom Fp. 168–171°C. Umkristallisieren aus Acetonitril liefert farbloses **5** vom Fp. 170–172°C.

b) Unter Stickstoff schmilzt man **2** mit überschüssigem Schwefel bei 120° zusammen und kocht danach die Schmelze mit Acetonitril aus. Aus dem heißen Filtrat kristallisiert **5** vom Fp. 159–164°C, das durch Umkristallisieren weiter gereinigt wird.

Diphenylthiophosphoryl-brom-diphenylphosphin-imid, **4**: a) In braunen Glasgeräten legt man 6,57 g **2** (10,9 mMol) in 25 ml Benzol vor und tropft unter Rühren 0,56 ml Brom (10,9 mMol), gelöst in 20 ml Benzol, langsam hinzu. An der Eintropfstelle fällt zunächst ein Festprodukt aus, das sich aber beim Rühren rasch wieder löst. Nach beendeter Umsetzung klärt man von einer geringen Trübung, entzieht dem Filtrat bei etwa 30°C das Solvens und digeriert den gelbbraunen, viskosen Rückstand mit Äther. Dabei geht der Bodenkörper in farblose Kristalle über. Von 4,45 g (82%) **4**, Fp. 125–128°C filtriert man ab (G 3). Aus dem Filtrat destillieren nach dem Äther bei 130–150°C Ölbadtemperatur und 1 Torr 1,86 g (64%) Diphenylphosphorbromid (ber. 30,15% Br, gef. 30,79% Br), $d_{4\text{P}} - 72,8$ ppm, Lit.¹⁷⁾ — 70,8 ppm) ab.

¹⁷⁾ E. FLUCK, Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der Anorganischen Chemie, a) S. 257, b) S. 265, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1963.

$C_{24}H_{20}BrNP_2S$ (496,3) ber.: Br 16,10; N 2,82; gef.: Br 16,03; N 2,73.

b) Wie unter a) werden 711 mg (1,12 mMol) **5** in 10 ml Benzol mit 1,10 mMol Brom umgesetzt und aufgearbeitet. Ausbeute an **4**: 383 mg (70%), Fp. 125–129°C. Das Ätherfiltrat liefert 454 mg Diphenylthiophosphorylbromid als Rohprodukt: Die Spaltprodukte entsprechen 94% der eingesetzten Substanzmenge.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG, den Bayerwerken Leverkusen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie. Für Mithilfe bei der Ausführung der Versuche danken wir den Herren U. SCHÖLER, O. PONGS, J. JEESE und D. KLEUSER.

Marburg/Lahn, Universität, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Juni 1969.