

Bildung von Kontaktionenpaaren keine guten Voraussetzungen bestehen sollten<sup>[2]</sup>. Wir wollten diesen bemerkenswerten Befund mit der gleichen Methode an den *meta*- und *ortho*-Isomeren überprüfen.

Für die *meta*-Verbindungen sollte *Exner*<sup>[3]</sup> Gleichung

$$\sigma_{\text{para}} - \sigma_{\text{meta}} = 0,12 \cdot \sigma_{\text{para}}$$

gelten, d.h.  $\sigma_{\text{meta}}$  des Onium-Phosphors zwar etwas kleiner als  $\sigma_{\text{para}}$  sein, aber immer noch um +1 liegen. 11 phosphorfreie *meta*-Toluole *m*-X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> ohne Elektronenpaar an X (X = NO<sub>2</sub>, CN, CHO, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, COOCH<sub>3</sub>, COOH, COCH<sub>3</sub>, CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H, CH<sub>3</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) gaben im Diagramm  $\delta$ (CH<sub>3</sub>)/ $\sigma_{\text{meta}}$  von X eine merklich schlechtere Korrelation als die *para*-Verbindungen; die beste lineare Gleichung [Gleichung (1)] ist mit  $r = 0,850$  nach *Jaffé*<sup>[4]</sup> schlechter als „ausreichend“ und ergibt mithin für neue Substituenten nur orientierende  $\sigma_{\text{meta}}$ -Werte; im Rahmen ihrer geringen Genauigkeit ist sie praktisch mit der entsprechenden Beziehung für die *para*-Reihe identisch. Die Punkte für Substituenten mit Elektronenpaar (X = F, Cl, Br, J, OH, OCH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, NHCO<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) lagen wiederum unter der besten Geraden, so daß Gleichung (1) für solche Gruppen nur Minimalwerte liefert.  $\sigma_{\text{meta}}$  ist bei allen untersuchten Substituenten etwas kleiner als  $\sigma_{\text{para}}$ , hat jedoch beim Onium-Phosphor die erwartete Größe von etwa +1. (Bei den Verbindungen mit mehreren Tolyresten ist zu berücksichtigen, daß der als Substituent einer CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Gruppe betrachtete Molekelpartikel in der *para*- und *meta*-Reihe nicht mehr ganz gleich ist.)

$$\delta = 0,135 \cdot \sigma_{\text{meta}} + 2,338 \quad (1)$$

$r = 0,850$ , für  $\delta$  s =  $\pm 0,024$  ppm, für  $\sigma$  s =  $\pm 0,15$   $\sigma$ -Einheiten

$$\delta = 0,323 \cdot \sigma_{\text{ortho}} + 2,321 \quad (2)$$

$r = 0,996$ , für  $\delta$  s =  $\pm 0,018$  ppm, für  $\sigma$  s =  $\pm 0,05$   $\sigma$ -Einheiten

*Lynch*, *Macdonald* und *Webb*<sup>[5]</sup> fanden bei Anilinen X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub> eine ausgezeichnete Korrelation zwischen  $\delta$ (NH<sub>2</sub>) und  $\sigma$  von X, in die sich *ortho*-substituierte Verbindungen einordneten, wenn  $\sigma_{\text{ortho}} = \sigma_{\text{para}}$  gesetzt wurde. Entsprechend gaben 11 Toluole *o*-X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> mit und ohne Elektronenpaar an X, darunter auch *o*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>Cl mit dem für das *para*-Isomer NMR-spektroskopisch erhaltenen  $\sigma$ -Wert<sup>[2]</sup>, eine „ausgezeichnete“<sup>[4]</sup> Regressionsgerade (Gleichung (2), X = SO<sub>2</sub>Cl, NO<sub>2</sub>, CN, J, Br, Cl, H, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, OH, NH<sub>2</sub>), der jedoch alle C=O-Verbindungen nicht folgten (X = NHCOCH<sub>3</sub>, OCOCH<sub>3</sub>, COOH, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; bei den Anilinen<sup>[5]</sup> fehlen solche Substituenten). Anders als bei den

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen  $\delta$  (ppm) der NMR-Signale der CH<sub>3</sub>-Protonen von *m*- und *o*-X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> (ca. 0,9 mol CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Reste/1000 g CDCl<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si als innerer Standard) und Hammett-Konstanten der Substituenten X.

X [a]	<i>m</i> -X-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>		<i>o</i> -X-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	
	$\delta$ [b]	$\sigma_{\text{meta}}$	$\delta$ [b]	$\sigma_{\text{ortho}}$
-PC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2,242	>-0,72	2,385	+0,20
>PC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2,279	>-0,43	2,394	+0,23
>P-	2,308	>-0,21	2,402	+0,25
-P(O)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2,325	-0,09	2,454	+0,41
>P(O)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2,354	+0,13	2,521	+0,61
>P(O)-	2,358	+0,17	2,521	+0,61
-PS(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2,296	-0,32	2,392	+0,22
>PS(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	2,350	+0,09	2,475	+0,47
>P(S)-	2,367	+0,20	2,390	+0,21
-P <sup>6</sup> (CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> J <sup>6</sup>	2,492	+1,13	2,325	+0,01
>P <sup>6</sup> (CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> J <sup>6</sup>	2,483	+1,09	2,392	+0,22
>P <sup>6</sup> (CH <sub>3</sub> )- J <sup>6</sup>	2,492	+1,13	2,421	+0,31
-N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2,208	>-0,94	2,029	-0,89
>NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2,238	>-0,72		
>N-	2,250	>-0,65		
>NH	2,292	>-0,35		

[a] Mehrwertige Gruppen tragen eine entsprechende Zahl von CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Resten.

[b] 3. Dezimale geschätzt.

Anilinen<sup>[5]</sup> ist die Gerade für die *ortho*-Verbindungen steiler als die der *para*- und *meta*-Verbindungen. Mit Gleichung (2) ergeben sich für den Phosphin-, Phosphinoxid- und Phosphinsulfid-Phosphor positive Hammett-Konstanten, die gut mit den früher<sup>[6]</sup> aus den pK-Werten *para*-phosphor-substituierter Benzoesäuren ermittelten  $\sigma_{\text{para}}$ -Werten übereinstimmen. Unerwartet klein ist  $\sigma$  dagegen beim Onium-Phosphor. Die *ortho*-Tolylphosphonium-Salze unterscheiden sich von den *para*- und *meta*-Isomeren nicht in der Ionenpaarassoziation<sup>[7]</sup>, sondern ebenso wie Tri-*ortho*-tolylphosphin<sup>[8]</sup> in einer Verdrillung der Tolyreste<sup>[7]</sup>. In dem Rückgang könnte sich mithin eine sterische Mesomeriehinderung ausdrücken.

Eingegangen am 7. Mai 1968 [Z 784b]

[\*] Priv.-Doz. Dr. G. P. Schiemenz

Institut für Organische Chemie der Universität  
23 Kiel, Olshausenstraße 40-60

[1] Auszugsweise vorgetragen auf dem International Symposium on Valence and Reactivity, Oxford, am 11. Jan. 1968.

[2] G. P. Schiemenz, Angew. Chem. 80, 559 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, Nr. 7 (1968).

[3] O. Exner, Collect. czechoslov. chem. Commun. 31, 65 (1966).

[4] H. H. Jaffé, Chem. Reviews 53, 191 (1953).

[5] B. M. Lynch, B. C. Macdonald u. J. G. K. Webb, Tetrahedron 24, 3595 (1968).

[6] G. P. Schiemenz, Angew. Chem. 78, 605 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 595 (1966).

[7] G. P. Schiemenz, Vorträge in Kiel (GDCh-Ortsverband, 2. Nov. 1967) und Hamburg (Westdeutsche Chemiedozententagung, 5. April 1968).

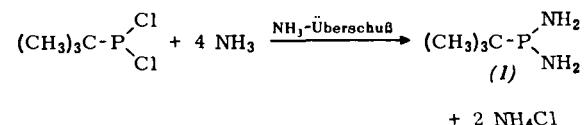
[8] E. J. Halpern u. K. Mislow, J. Amer. chem. Soc. 89, 5224 (1967).

## Diamino-tert.-butylphosphin. Synthese und Überführung in *N*-silylierte Amino-phosphinimine mit unterschiedlicher Wasserstoff-Beweglichkeit

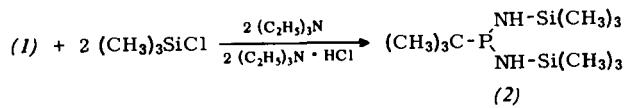
Von O. J. Scherer und P. Klusmann<sup>[\*]</sup>

Diamino-alkyl- oder -arylphosphine<sup>[1]</sup> waren bisher unbekannt, und Diaminophosphorigsäure-Derivate<sup>[2]</sup> sind polymere Substanzen.

Die Ammonolyse des tert.-Butyldichlorphosphins<sup>[3]</sup> in Äther bei -50 °C führt mit ca. 60 % Ausbeute zum Diamino-tert.-butylphosphin (1).

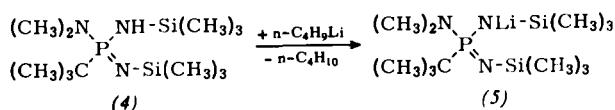
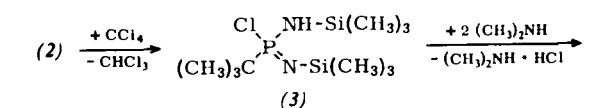


(1): Farblose, bei 75–85 °C/12 Torr sublimierende, äußerst sauerstoff- und hydrolyseempfindliche Kristalle vom Fp = 77–79 °C, die in Äther und Benzol gut löslich sind. <sup>1</sup>H-NMR: J<sup>31</sup>PCCH = 12,5 Hz (δ NH<sub>2</sub>, breites Signal, das nur beim Integrieren auffindbar ist). Umsetzung von (1) mit Trimethylchlorsilan ergibt mit einer Ausbeute von 70 % Bis(trimethylsilylamino)tert.-butylphosphin (2).



(2): Kp = 51–55 °C/0,1 Torr; J<sup>31</sup>PCCH = 12,7 Hz, J<sup>31</sup>PNSiCH = 0,75 Hz, sehr sauerstoff- und hydrolyseempfindlich, löst sich in Äther und Benzol gut, reagiert mit CCl<sub>4</sub> zum *P*-Chlor-*N*-trimethylsilyl-*P*-trimethylsilylamino-tert.-butylphosphinimin (3)<sup>[4]</sup>, das mit Dimethylamin zu (4) um-

gesetzt werden kann. Dieses läßt sich in guter Ausbeute mit *n*-Butyllithium unter Bildung des Lithiumamid-Derivates (5) metallieren.

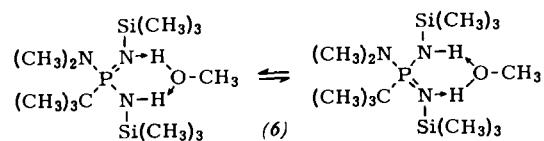


(3):  $K_p = 55\text{--}59^\circ\text{C}/0,1 \text{ Torr}$ ,  $F_p = 11\text{--}12^\circ\text{C}$ ;  $J^{31}\text{PCCH} = 20,4 \text{ Hz}$ ; Ausbeute 70%.

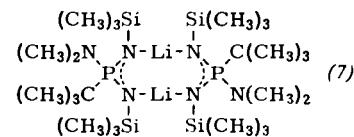
(4):  $K_p = 54\text{--}58^\circ\text{C}/0,1 \text{ Torr}$ ,  $F_p = -26^\circ\text{C}$ ;  $J^{31}\text{PCCH} = 16,3 \text{ Hz}$ ,  $J^{31}\text{PNCH} = 9,1 \text{ Hz}$ ; Ausbeute 70%.

(5):  $F_p = 137\text{--}140^\circ\text{C}$  (sublimiert bei  $190\text{--}200^\circ\text{C}/0,1 \text{ Torr}$ );  $J^{31}\text{PCCH} = 14,9 \text{ Hz}$ ,  $J^{31}\text{PNCH} = 8,8 \text{ Hz}$ .

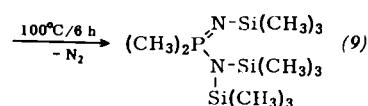
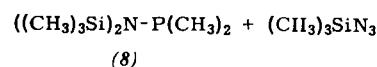
Während (3) im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die verschiedenartig gebundenen Trimethylsilyl-Gruppen selbst bei ca.  $60^\circ\text{C}$  (in Substanz und Verdünnung) zwei scharfe Signale aufweist, besitzt (4) bei  $+35^\circ\text{C}$  nur ein Signal (vermessen in Substanz und in 10-proz. Lösung in  $\text{CCl}_4$  oder Benzol), das schwach verbreitert ist. Verdünnt man die benzolische Lösung ungefähr auf das Zehnfache, so treten zwei Trimethylsilyl-Signale (Abstand ca. 9 Hz) auf, die beim Erwärmen oder bei Zusatz von ca. 5 mg Methanol (eine Alkoholyse ist erst bei stärkerer Konzentration zu beobachten) zu einem Signal verschmelzen. Diese Befunde lassen sich am besten so interpretieren, daß bei (4) die Übertragung des Protons (die bei starker Verdünnung zum Stillstand kommt) a) intermolekular durch das eigene Molekül [vgl. Struktur (7); im IR-Spektrum gibt (4) keinen Hinweis (starke Verdünnung) auf fixierte Wasserstoff-Brückenbindungen] und b) durch das Alkohol-Molekül bewirkt wird (6).



Im Gegensatz zum monomeren (4) liegt das in Äther,  $\text{CCl}_4$  und Benzol gut lösliche „Lithiumsalz“ (5) in letzterem dimer (kryoskopische Bestimmung) vor. Sein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist für die Trimethylsilyl-Gruppen (auch bei starker Verdünnung) nur ein scharfes Signal auf. Diesen Tatsachen wird am besten Struktur-Vorschlag (7) gerecht.



Versuche, (3) durch Eliminierung von  $\text{HCl}$  in ein „Phosphin-diimin“ zu überführen oder (5) mit Trimethylchlorsilan zu substituieren, blieben bisher erfolglos.



Setzt man verunreinigtes Bis(trimethylsilyl)amino-dimethylphosphin (8)<sup>[5]</sup> (dargestellt aus:  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NNa}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$ ) mit Trimethylsilylazid um, so erhält man mit 10% Ausbeute das dreifach silylierte Amino-phosphinimin (9) ( $K_p = 70\text{--}74^\circ\text{C}/0,1 \text{ Torr}$ ;  $F_p = 4\text{--}6^\circ\text{C}$ ).

Ähnlich wie metallorganische Amidine<sup>[6]</sup> weist (9) im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei  $35^\circ\text{C}$  für die verschiedenartig gebundenen Trimethylsilyl-Liganden nur ein verbreitertes Signal auf, das bei ca.  $-20^\circ\text{C}$  zu zwei Signalen aufspaltet (Abstand  $\approx 20 \text{ Hz}$  in  $\text{CDCl}_3$ ; Flächenverhältnis 2:1).

Eingegangen am 8. Mai 1968 [Z 785]

[\*] Doz. Dr. O. J. Scherer und cand. chem. P. Klusmann  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] Vgl.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{NHR})_2$ -Verbindungen: A. P. Lane, D. A. Morton-Blake u. D. S. Payne, J. chem. Soc. (London) (A) 1967, 1492.

[2] M. Becke-Goehring u. J. Schulze, Chem. Ber. 91, 1188 (1958).

[3] W. Voskuil u. J. F. Arens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 82, 302 (1963).

[4]  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}[\text{NSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{NHSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$  wurde als erster Vertreter dieser Verbindungsklasse aus  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiN}_3$  dargestellt: K. L. Paciorek u. R. H. Kratzer, J. org. Chemistry 31, 2426 (1966). Hinweise auf einen Protonen-Austausch fehlen.

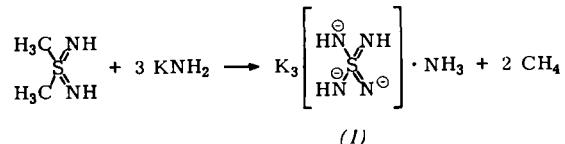
[5] O. J. Scherer, noch unveröffentlicht; vgl. O. J. Scherer u. M. Schmid, Angew. Chem. 76, 144 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 137 (1964); H. Nöth u. L. Meinel, Z. anorg. allg. Chem. 349, 225 (1967); O. Schmitz-Du Mont u. W. Jansen, Angew. Chem. 80, 399 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 382 (1968).

[6] O. J. Scherer u. P. Hornig, Chem. Ber., im Druck.

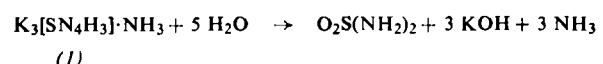
## Diamino-schwefeldiimid, das Aza-Analoge der Schwefelsäure<sup>[1]</sup>

Von R. Appel und B. Ross<sup>[\*]</sup>

In der Reihe der isoelektronischen Sauerstoff- und Stickstoff-Verbindungen des Schwefels waren die vollständigen Aza-Analoga der Schwefelsäure und des Schwefeltrioxids noch unbekannt. Wir fanden jetzt, daß sich ein Trikaliumsalz des Diamino-schwefeldiimids durch Behandlung von *S,S*-Dimethylschwefeldiimid (Sulfodiimin)<sup>[2, 3]</sup> mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak gewinnen läßt. Bei der oberhalb  $60^\circ\text{C}$  im Autoklaven durchgeföhrten Umsetzung werden beide Methylgruppen quantitativ als Methan abgespalten und durch Aminogruppen substituiert. Diamino-schwefeldiimid fällt dabei in Form seines feinkristallinen, farblosen Kaliumsalzes (1) aus:



Die Struktur des Tetraazasulfates (1) folgt aus der Synthese, der Elementarzusammensetzung und der im feuchten Stickstoffstrom durchgeföhrten Hydrolyse, bei der 3 mol Ammoniak abgespalten werden und Sulfamid entsteht:



Das zusätzliche  $\text{NH}_3$  in Verbindung (1) ist sehr wahrscheinlich als Kristall-Ammoniak und nicht als Ammonium-Ion gebunden. Es läßt sich mit überschüssigem Kaliumamid nicht gegen  $\text{K}^+$  austauschen, und von den beiden charakteristischen IR-Absorptionen des  $\text{NH}_4^+$ -Ions<sup>[4]</sup> bei  $3340\text{--}3030 \text{ cm}^{-1}$  und  $1480\text{--}1390 \text{ cm}^{-1}$  ist nur die starke  $\text{NH}$ -Valenzschwingung bei  $3220 \text{ cm}^{-1}$  vorhanden.