

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

ÜBER DIE INSERTION VON RPS_2 IN DIE PN-BINDUNG VON AMINOPHOSPHINEN

K. Diemert^a; G. Hein^a; A. Janssen^a; W. Kuchen^a

^a Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Universität Düsseldorf, Düsseldorf 1, F.R.G.

To cite this Article Diemert, K. , Hein, G. , Janssen, A. and Kuchen, W.(1990) 'ÜBER DIE INSERTION VON RPS_2 IN DIE PN-BINDUNG VON AMINOPHOSPHINEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 53: 1, 339 – 356

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509008038044

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509008038044>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

ÜBER DIE INSERTION VON RPS_2 IN DIE PN-BINDUNG VON AMINOPHOSPHINEN*

K. DIEMERT, G. HEIN, A. JANSSEN und W. KUCHEN†

*Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Universität Düsseldorf,
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf 1, F.R.G.*

Received January 24, 1990; in final form February 8, 1990

Aminophosphine des Typs $R_nP(NR'_2)_{3-n}$ ($n = 2, 1, 0$; $R = Ph, c\text{-Hex}, (-)Men, t\text{-Bu}$; $R' = Me, Et, n\text{-Bu}$) reagieren mit 2,4-Bis(aryl)-1,3,2,4-dithiadiphosphetan-2,4-disulfiden $(ArPS_2)_2$ ($Ar: Ph, 4\text{-Methoxyphenyl} = An, Naphthyl, Thienyl$) unter formaler Insertion monomerer $\{ArPS_2\}$ -Einheiten in eine oder in zwei der $\lambda^3\text{-P-N}$ -Bindung zu chiralen Organophosphorverbindungen $Ar(R'_2N)P(S)-S-PR_n(NR'_2)_{2-n}$ ($n = 2, 1, 0$) und $[Ar(R'_2N)P(S)-S-]_2PR_n(NR'_2)_{1-n}$ ($n = 1, 0$). In diesen werden bei Raumtemperatur bevorzugt die $\lambda^3\text{-P-N}$ - und $\lambda^3\text{-P-S}$ -Bindungen durch H_2O oder Methanol unter Bildung von Produktgemischen solvolysiert. Mit Chlorwasserstoff bildet sich aus $An(Et_2N)P(S)-S-PPh(NEt_2)$ das $An(Et_2N)P(S)-S-PPh(Cl)$. Addition von Schwefel führt zu $Ar(R'_2N)P(S)-S-P(S)R_n(NR'_2)_{2-n}$ ($n = 2, 1$). Die Stereoisomerenbildung der neuen Verbindungen wird besprochen und ihre Struktur sowie die Zusammensetzung der Reaktionsmischungen aus den ^{31}P -Spektren hergeleitet.

Aminophosphines $R_nP(NR'_2)_{3-n}$ ($n = 2, 1, 0$; $R = Ph, c\text{-Hex}, (-)Men, t\text{-Bu}$; $R' = Me, Et, n\text{-Bu}$) react with 2,4-Bis(aryl)-1,3,2,4-dithiadiphosphetan-2,4-disulfides $(ArPS_2)_2$ ($Ar: Ph, 4\text{-Methoxyphenyl} = An, Naphthyl, Thienyl$) under formal insertion of monomeric $\{ArPS_2\}$ -units in one or in two of the $\lambda^3\text{-P-N}$ -bonds to yield chiral organophosphorus compounds $Ar(R'_2N)P(S)-S-PR_n(NR'_2)_{2-n}$ ($n = 2, 1, 0$) and $[Ar(R'_2N)P(S)-S-]_2PR_n(NR'_2)_{1-n}$ ($n = 1, 0$). At room temperature chiefly the $\lambda^3\text{-P-N}$ and $\lambda^3\text{-P-S}$ -bonds in these products are solvolysed by H_2O or methanol with formation of mixtures of compounds. With hydrogen chloride $An(Et_2N)P(S)-S-PPh(NEt_2)$ is converted into $An(Et_2N)P(S)-S-PPh(Cl)$. Addition of sulfur yields $Ar(R'_2N)P(S)-S-P(S)R_n(NR'_2)_{2-n}$ ($n = 2, 1$). Stereoisomerism of the new compounds is discussed and their structures as well as the composition of reaction mixtures are deduced from ^{31}P -NMR-spectra.

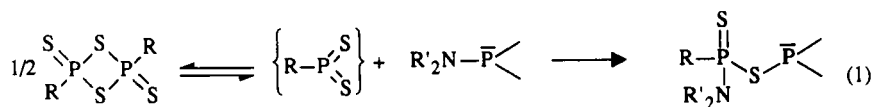
Key words: (Thiophosphorylthio)phosphines; aminophosphines; insertion-reaction; perthiophosphonic acid anhydrides; stereoisomerism; ^{31}P -NMR-spectra.

EINLEITUNG

2,4-Bis(organyl)-1,3,2,4-dithiadiphosphetan-2,4-disulfide $(RPS_2)_2$ verhalten sich häufig gegenüber nukleophilen Reagenzien wie dimere Phosphoranaloge des CS_2 : Vergleicht man die Produkte entsprechender Umsetzungen miteinander, so unterscheiden sich diese nur dadurch, daß bei ersteren eine RP-Gruppe die Stelle des C einnimmt.¹⁻³ So ist z. B. seit langem bekannt, daß sich CS_2 in $\lambda^3\text{-P-N}$ -Bindungen einzuschieben vermag, im Falle des $P(NMe_2)_3$ sogar in alle drei unter Bildung von $[(Me_2N)C(S)-S-]_3P$ mit "heptakoordiniertem" Phosphor.⁴⁻⁶

* Teil der Dissertation A. Janssen, Universität Düsseldorf 1988, Teil der Diplomarbeit G. Hein, Universität Düsseldorf 1989.

† Author to whom correspondence should be addressed.



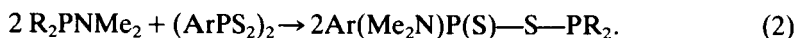
Analoge Umsetzungen von $(\text{RPS}_2)_2$ sollten daher gemäß Gl. (1) zu dialkylaminosubstituierten (Thiophosphorylthio)phosphinen führen (Zur Nomenklatur: Eine systematische Benennung erscheint uns bei der großen Vielfalt der möglichen Insertionsprodukte dann am ehesten möglich, wenn man sie als Derivate des Phosphins betrachtet). Derartige Verbindungen wurden unseres Wissens bisher lediglich in einer Patentschrift aus dem Jahre 1963 beschrieben.^{7,8}

Wir haben daher systematisch die Umsetzung leicht zugänglicher Arylverbindungen $(\text{ArPS}_2)_2$ **4** mit diversen Phosphinen $\text{R}_n\text{P}(\text{NR}'_2)_{3-n}$ ($n = 2, 1, 0$) **1–3** untersucht, um festzustellen, ob und in welchem Ausmaß hierbei Insertionsreaktionen stattfinden und welchen Einfluß die Substituenten Ar, R bzw. R' auf den Ablauf haben.^{9–12}

1. UMSETZUNG VON AMINOPHOSPHINEN R_2PNMe_2 **1** MIT $(\text{ArPS}_2)_2$ **4**

Monodialkylaminophosphine mit einer einzigen Phosphor-Stickstoff-Bindung bieten naturgemäß nur eine Möglichkeit zur Insertion nach Gl. (1).

Setzt man daher Dimethylaminodiphenyl- bzw. Dicyclohexyldimethylaminophosphin **1a** bzw. **1b** mit **4a** oder **4b** im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 in Benzol bei Raumtemperatur um, so erhält man quantitativ in einer schnellen Reaktion die Insertionsprodukte **5**, Gl. (2):



1 **4** **5a–c**

1	a	b	c	
R	Ph	c-Hex	t-Bu	
4	a	b	c	d
Ar	Ph	An	Naph	Thi

An: 4-Methoxyphenyl;

Naph: 2-Naphthyl; Thi: 2-Thienyl

Das Ende der Umsetzung ist leicht daran zu erkennen, daß sich die anfängliche Suspension zur Lösung geklärt hat, aus der **5a** in farblosen Kristallen, die cyclohexylsubstituierten Produkte **5b** und **5c** hingegen als farblose Öle isoliert werden können.

Di-t-butylldimethylaminophosphin **1c** hatte mit **4a–c** weder nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur, noch nach 12 h bei ca. 60°C reagiert.

TABELLE I

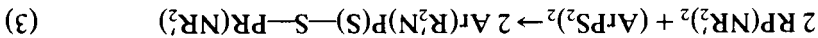
³¹P{¹H}-NMR-Daten der Monoinsertionsverbindungen
Ar(Me₂N)P(S)—S—PR₂ 5

R	Ar	³¹ P(Δ ₅) [ppm]		³¹ P(Δ ₃) [ppm]		² J _{PP} [Hz]	
		Δ	Ph	Δ	Ph	Δ	Ph
5a	Ph	85.6	86.3	20.0	45.4	69	74
5b	c-Hex						
5c	c-Hex	An	An		45.5		74

2. UMSETZUNG VON AMINOPHOSPHINEN RP(NR₂)₂ 2 MIT (ArPS₂)₂ 4

Die Bis(dialkylamino)phosphine 2 mit zwei reaktiven P—N-Bindungen sollten in Abhängigkeit von der Stöchiometrie der Edukte sowohl zur Bildung von Mono- als auch von Diinsertionsprodukten befähigt sein.
Umsetzungen von 2 mit 4 im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 in Benzol bei Raumtemperatur führen tatsächlich quantitativ zu den Monoinsertionsver-

bindungen 6, Gl. (3):

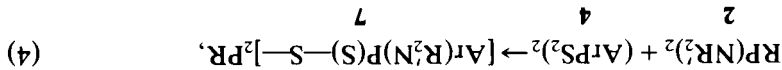


2a–i		4		6a–o					
2	a	b	c	d	e	f	g	h	i
R	Ph	Ph	c-Hex	c-Hex	(-)-Men	(-)-Men	(-)-Men	t-Bu	t-Bu
R'	Me	Et	Me	Et	Me	Et	n-Bu	Me	Et

Alle Verbindungen 6 sind farblose bzw. schwach gelbe Öle.
Während R' keinen merklichen Einfluß auf die Umsetzungsgeschwindigkeit hatte, nahm diese mit wachsender Raumerfüllung von R, also in der Reihenfolge Ph < c-Hex < (–)Men < t-Bu, deutlich ab, ebenso wenn man 4b an Stelle von 4c oder 4d in Gl. (3) verwendete.

Eine Insertion von {ArPS₂} in beide P–N-Bindungen der Aminophosphine 2 unter Bildung der Diinsertionsverbindungen 7 ist auf zwei Wegen denkbar und zwar:

a) durch Umsetzung der Aminophosphine RP(NR₂)₂ 2 mit Dithiadiphosphetandisulfid 4 im stöchiometrischen Verhältnis 1:1, Gl. (4):



sowie
b) durch Reaktion der Monoinsertionsprodukte 6 mit (ArPS₂)₂ 4 im Verhältnis 2:1 gemäß Gl. (5):

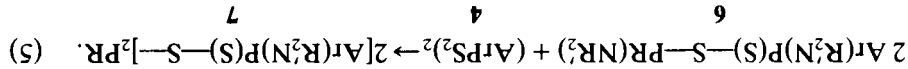


TABELLE II

Mittlere chemische Verschiebungen $\partial_{P(\lambda^3)}$ und $\partial_{P(\lambda^5)}$ der Monoinsertionsverbindungen
 $\text{Ar}(\text{R}'_2\text{N})\text{P}(\text{S})-\text{S}-\text{PR}(\text{NR}'_2)_2$ **6**

	R	R'	Ar	$\partial_{P(\lambda^5)}$ [ppm]	$\partial_{P(\lambda^3)}$ [ppm]
<u>6a</u>	Ph	Me	Ph	83.5	104.0
<u>6b</u>	Ph	Me	An	84.0	104.0
<u>6c</u>	Ph	Et	An	80.0	99.5
<u>6d</u>	Ph	Et	Naph	82.8	103.1
<u>6e</u>	Ph	Et	Thi	67.8	104.4
<u>6f</u>	c-Hex	Me	An	84.0	109.0
<u>6g</u>	c-Hex	Et	An	81.0	106.0
<u>6h</u>	(-)Men	Me	An	86.0	117.0
<u>6i</u>	(-)Men	Et	An	83.0	113.0
<u>6k</u>	(-)Men	n-Bu	An	84.0	115.0
<u>6l</u>	t-Bu	Me	An	84.0	114.0
<u>6m</u>	t-Bu	Me	Naph	86.7	118.0
<u>6n</u>	t-Bu	Me	Thi	70.4	117.1
<u>6o</u>	t-Bu	Et	An	81.0	111.5

Nach beiden Verfahren konnten aus den entsprechenden Edukten in Benzol bei Raumtemperatur in einer relativ langsamen Reaktion Insertionsprodukte **7** in quantitativer Ausbeute erhalten werden, Tabelle III.

Es sind farblose bis hellgelbe Harze, die beim Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum zu hochviskosen bzw. glasartigen Produkten aufschäumen.

t-Butylbis(dialkylamino)phosphine reagierten unter diesen Bedingungen nur unvollständig. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Befunden zufolge entstanden auch nach mehreren Tagen stets nur Produktgemische, die neben der entsprechenden Monoinsertionsverbindung **6** und verschiedenen nicht näher identifizierten Organophosphorverbindungen 70–90% der zu erwartenden Diinsertionsverbindung enthielten. Versuche, die Nebenprodukte abzutrennen, blieben erfolglos, so daß eine Charakterisierung der Diinsertionsverbindungen in diesen Fällen nur NMR-spektroskopisch möglich war.

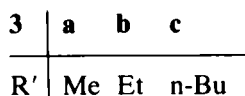
TABELLE III

Mittlere chemische Verschiebungen $\partial_{P(\lambda^3)}$ und $\partial_{P(\lambda^5)}$ der Diinsertionsverbindungen
 $[\text{Ar}(\text{R}'_2\text{N})\text{P}(\text{S})-\text{S}-]_2\text{PR}$ **7**

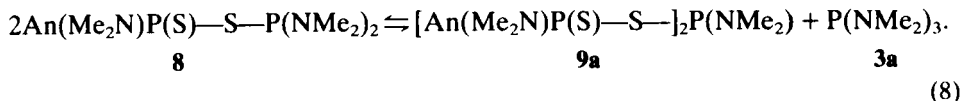
	R	R'	Ar	$\partial_{P(\lambda^5)}$ [ppm]	$\partial_{P(\lambda^3)}$ [ppm]
<u>7a</u>	Ph	Me	Ph	84.0	45.0
<u>7b</u>	Ph	Me	An	84.5	45.0
<u>7c</u>	Ph	Et	An	80.5	43.0
<u>7d</u>	Ph	Et	Naph	82.4	44.3
<u>7e</u>	Ph	Et	Thi	66.4	45.7
<u>7f</u>	c-Hex	Me	An	85.5	76.5

$$\begin{array}{ccc}
 [\text{An}(\text{Me}_2\text{N})\text{P}(\text{S})\text{—S—}]_2\text{P}(\text{c-Hex}) + \text{c-HexP}(\text{NMe}_2)_2 & & \\
 \mathbf{7f} & \mathbf{2c} & \\
 & \rightarrow 2 \text{ An}(\text{Me}_2\text{N})\text{P}(\text{S})\text{—S—P}(\text{c-Hex})(\text{NMe}_2). & (6) \\
 & \mathbf{6f} &
 \end{array}$$

Zur Synthese der Monoinsertionsverbindung **8** wurde versucht, in Anlehnung an die erwähnte Patentschrift von G. Oertel *et al.*⁷ Tris(dimethylamino)phosphin **3a** mit (AnPS₂)₂ **4b** im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 bei 40–50°C in Benzol gemäß Gl. (7).



Vermutlich ist das λ^3 -P-Atom in der primär entstehenden Monoinsetionsverbindung **8** wesentlich nukleophiler als in **5** und **6**, so daß es teilweise zur Diinsertionsverbindung **9a** unter Abspaltung von $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ **3a** weiterreagiert, Gl. (8):



Setzt man die entsprechenden Tris(dialkylamino)phosphine $\text{P}(\text{NR}'_2)_3$ **3** im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 mit $(\text{AnPS}_2)_2$ **4b** um, so erhält man in quantitativer Ausbeute Diinsertionsverbindungen, und zwar vom Typ **9**, gemäß Gl. (9):

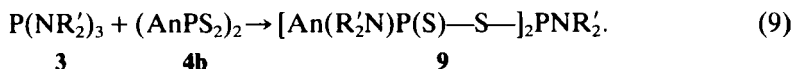


TABELLE IV

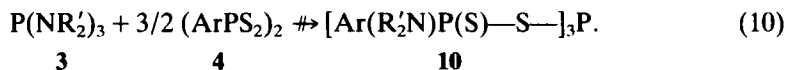
Mittlere chemische Verschiebungen $\partial_{P(\lambda^3)}$ und $\partial_{P(\lambda^5)}$ der Diinsertionsverbindungen $[\text{Ar}(\text{R}'_2\text{N})\text{P}(\text{S})-\text{S}-]_2\text{PNR}'_2$ **9**

	R'	$\partial_{P(\lambda^5)}$ [ppm]	$\partial_{P(\lambda^3)}$ [ppm]
9a	Me	84.5	96.5
9b	Et	81.5	97.0
9c	n-Bu	81.5	98.5

Im Gegensatz zur Darstellung von **7** wurden die Umsetzungen nicht bei Raumtemperatur, sondern bei 40–50°C in Benzol durchgeführt.

9a–9c sind gelbliche Öle. Farbintensität und Viskosität dieser Produkte nehmen mit steigender Kettenlänge des Alkylsubstituenten R' am Stickstoff ab, während die Bildungsgeschwindigkeit zunimmt.

Versuche, gemäß Gl. (10) eine Insertion von ArPS_2 -Einheiten in alle drei Phosphor-Stickstoff-Bindungen von **3** zu erreichen, blieben ohne Erfolg:



Auch bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen (stöchiometrische oder überschüssige Menge an **4**; Raumtemperatur oder 60°C; ein- oder mehrtägige Reaktionsdauer) konnten im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der entstandenen Reaktionsgemische keinerlei Resonanzen beobachtet werden, die Verbindungen der allgemeinen Struktur **10** hätten zugeordnet werden können.

Einige allgemeine Eigenschaften der Insertionsprodukte

Die Monoinsetionsverbindungen **5** und **6** sind, ausgenommen das farblose kristalline **5a**, bei Raumtemperatur farblose bis schwachgelbe Öle, die Diinsertionsverbindungen **7** und **9** gelblich gefärbte Harze oder Öle. Unter inerten Bedingungen sind sie sämtlich bei Raumtemperatur längere Zeit haltbar. Beim Erwärmen auf Temperaturen > ca. 70°C im Vakuum, beginnen sie sich unter Verfärbung zu zersetzen.

Ihre Löslichkeit in Chlorkohlenwasserstoffen, Diethylether, Aceton sowie Benzol oder Toluol ist gut, in Pentan bzw. Hexan jedoch nur gering. Die Diinsertionsprodukte sind generell etwas schwerer löslich.

Einfluß der Substituenten auf den Insertionsprozess

Der Ablauf der Reaktion von Dithiadiphosphetandisulfiden **4** mit den Aminophosphinen **1–3** ist, wie die experimentellen Befunde ergeben haben, in erster Linie abhängig von der Zahl der P—N-Bindungen im Aminophosphin und von der Raumerfüllung der Substituenten R am Phosphor. Ein merklicher Einfluß

von R', den Substituenten am Stickstoff, konnte bei den hier beschriebenen Umsetzungen nicht festgestellt werden. Zur besseren Übersicht seien die Befunde nochmals kurz zusammengefaßt:

Im Falle der Mono(dimethylamino)diorganylphosphine R₂PNMe₂ **1** erfolgt eine glatte Insertion von {ArPS₂} in die P—N-Bindung, die jedoch bei Vorliegen sperriger Substituenten R = t-Bu unterbleibt.

Geht man von Bis(dialkylamino)organylphosphinen RP(NR'₂)₂ **2** aus, so erhält man in Abhängigkeit der Eduktstöchiometrie ausschließlich Mono- (**6**) oder Diinsertionsprodukte **7**. Der Substituent R = t-Bu behindert die Diinsertion erheblich.

Mit P(NR'₂)₃ werden nur die Diinsertionsprodukte in sauberer Form erhalten. Versuche zur Darstellung entsprechender Mono- und Triinsertionsverbindungen führten stets zu Produktgemischen. Eine Insertion in alle P—N-Bindungen zu [Ar(R'₂N)P(S)—S—]₃P **10** wurde nicht beobachtet.

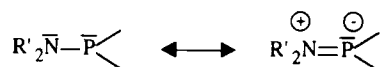
Überlegungen zum Reaktionsmechanismus

Wie einleitend erwähnt, kann man Dithiadiphosphetandisulfide (RPS₂)₂ als dimere Phosphoranaloga des CS₂ betrachten. Nur im Falle des sterisch anspruchsvollen 2,4,6-Tri-t-butylphenylrestes konnte auch im festen Zustand die monomere Form {RPS₂} mit planarer CPS₂-Einheit erhalten werden.¹³⁻¹⁶ Ergebnisse neuerer Untersuchungen lassen vermuten, daß in Lösungen von **4** intermediär auch Monomere auftreten,¹⁷⁻²² so daß hierdurch die Analogie zum CS₂ noch deutlicher wird.

Vergleicht man die Reaktion von Aminophosphinen R_nP(NR'₂)_{3-n} mit {RPS₂} bzw. CS₂, so geht im letzteren Falle der Bildung der Insertionsprodukte, bei denen auch Triinsertionsverbindungen [(R'₂N)C(S)—S—]₃P erhalten werden, das Auftreten intensiv farbiger Zwischenstufen voraus,^{4,5,8,23,24} denen eine zwitterionische Struktur R_n(R'₂N)_{3-n}P⁺-C(S)S⁻ zugeschrieben wird. Letztere sind instabil und lagern sich oberhalb 0°C rasch in die farblosen Insertionsprodukte um.^{4,5,8,23-27} Während nun bei der Umsetzung tertiärer Phosphine R₃P mit (ArPS₂)₂ die Entstehung betainartige Strukturen des Typs R₃P⁺-P(S)ArS⁻ beobachtet wurde,³ haben sich bei unseren Untersuchungen keinerlei Anhaltspunkte für die intermediäre Bildung von Zwitterionen R_n(R'₂N)_{3-n}P⁺-PAr(S)S⁻ ergeben: Weder bei Raumtemperatur noch bei tieferen Temperaturen traten farbige Intermediate auf oder lieferten die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren Hinweise auf ihre Entstehung.

Erster Schritt bei den hier untersuchten Reaktionen ist wahrscheinlich ein nukleophiler Angriff des freien Elektronenpaares am P oder am N des Aminophosphins auf den elektrophilen Phosphor im (ArPS₂)₂. Im Fall des CS₂ geben H.-J. Vetter und H. Nöth einem Angriff des Phosphors,²³ K. A. Jensen und A. Dahl hingegen dem des Stickstoffs den Vorzug.²⁴

Bei den hier untersuchten Insertionen halten wir ersteren Vorgang für wahrscheinlicher, da die in Aminophosphinen durch Mesomerie gemäß



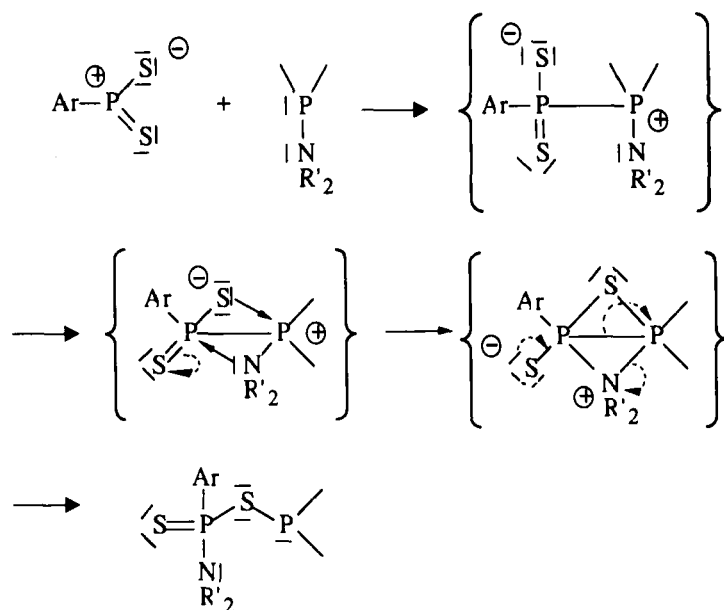


ABBILDUNG 1 Möglicher Ablauf des Insertionsprozesses.

gesteigerte Nukleophilie des Phosphors sich besonders gegenüber einer "weichen" Lewis-Säure auswirken dürfte.

Der Insertionsprozess ließe sich dann gemäß Abb. (1) formulieren. Für einen solchen Primärschritt sprechen folgende Befunde:

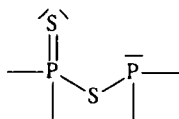
- P-, N-Verbindungen, in denen der Phosphor nicht mehr über ein freies Elektronenpaar verfügt, wie beispielsweise die Aminophosphinsulfide $\text{R}_n\text{P}(\text{S})(\text{NR}'_2)_{3-n}$ ($n = 2, 1, 0$) reagieren nicht mit **4**;
- Sperrige Substituenten R in $\text{R}_n\text{P}(\text{NR}'_2)_{3-n}$ **1-3**, durch die das freie Elektronenpaar am Phosphor stark abgeschirmt wird, verlangsamen die Insertionsreaktion oder unterbinden sie gänzlich.
- Zunehmende Kettenlänge der Substituenten R' am Stickstoff, also $\text{Me} > \text{Et} > n\text{-Bu}$, führt zu einer, wenn auch geringen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Dieser Befund steht insofern mit vorstehenden Aussagen in Einklang, als durch den wachsenden +I-Effekt dieser Substituenten über die N-P-Bindung die Nukleophilie des Phosphors weiter gesteigert wird. Ein nukleophiler Angriff über den Stickstoff des Aminophosphins sollte aus sterischen Gründen in obiger Reihenfolge zunehmend erschwert werden.

Struktur und spektroskopische Eigenschaften der Insertionsverbindungen **5-9**

Die Prochiralität der Phosphoratome im $(\text{ArPS}_2)_2$ **4** führt zur Bildung chiraler Phosphorzentren und damit zu Konfigurationsisomeren in den Insertionsverbindungen **5-9**.

³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie:

Die Struktur der Insertionsverbindungen **5–9**, in denen λ³- und λ⁵-P-Atome über eine Schwefelbrücke miteinander verknüpft sind,



geht eindeutig aus ihren ³¹P{¹H}-NMR-Spektren durch folgende Befunde hervor:

a) Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von **5–9** zeigen das Vorliegen unterschiedlich koordinierter Phosphoratome in den Monoinsetionsverbindungen **5**, **6** durch [AX]-, sowie in den Diinsertionsverbindungen **7** und **9** durch [AMX]- und [AX₂]- oder [A₂K]-Spinsysteme auf.

b) Die charakteristische Struktureinheit >P(S)—S—P< aller Insertionsprodukte wird durch die Größe der Phosphor-Phosphor-Kopplung belegt. Mit Beträgen von 50–95 Hz liegt sie in einer hierfür typischen Größenordnung und schließt eine direkte P-P-Bindung im Molekül aus.

c) Die aufgrund der angegebenen Strukturen zu erwartenden stereoisomeren Insertionsverbindungen bilden sich, wie die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren zeigen, in allen Fällen.

Die für die unterschiedlichen Insertionsprodukte **5–9** theoretisch möglichen Stereoisomere und deren Spinsysteme sind in Tabelle V zusammengestellt.

TABELLE V

Theoretisch mögliche Stereoisomere von **5–9** und ihre Spinsysteme
(#: Abkürzung für R = (-)Menthyl)

5, 8:		λ ⁵ -P chiral, λ ³ -P prochiral
	1 Diastereomer [(R / S)]	1 [AX]-System.
6:		λ ⁵ -P chiral, λ ³ -P chiral
R: achiral	2 Diastereomere [(RR / SS), (RS / SR)]	2 [AX]-Systeme;
R: chiral	4 Diastereomere [(RR#), (SS#), (RS#), (SR#)]	4 [AX]-Systeme.
7, 9:		λ ⁵ -P chiral, λ ³ -P achiral bzw. pseudoasymm.
	3 Diastereomere [(R-R / S-S), (RrS), (SsR)]	1 [AMX]-System und 2 [AX₂]- bzw. [A₂K]- Systeme.

Aus den Spektren ergibt sich außerdem folgendes: Die chemische Verschiebung ∂_P des λ^5 -P-Atoms der Dithiophosphonatogruppe $\text{Ar}(\text{R}'_2\text{N})\text{-P}(\text{S})\text{S-}$ ist nahezu lagekonstant und unabhängig von der Art der Substitution am benachbarten λ^3 -P-Atom. Im Falle der Arylsubstituenten $\text{Ar} = \text{Ph}$, An , Naph findet man Resonanzen im Bereich von ca. 80–87 ppm. Eine Abweichung findet sich lediglich bei $\text{Ar} = 2\text{-Thienyl}$ (ca. 67 ppm).

Die dem λ^3 -Phosphor zuzuordnende Signalgruppe tritt je nach Art des eingesetzten Aminophosphins $\text{R}_n\text{P}(\text{NR}'_2)_{3-n}$ **1–3** zwischen ca. 140 und 20 ppm auf und überstreicht somit einen sehr weiten Bereich (vgl. Tabelle I–IV).

Bei der Insertion in die P–N-Bindung, also letztlich dem Austausch von NR'_2 - durch $\text{SP}(\text{S})\text{Ar}(\text{NR}'_2)$ -Gruppen, findet eine Hochfeldverschiebung des λ^3 -Phosphors (vgl. Tabellen I–VII) statt. Diese ist besonders ausgeprägt bei den Phenylverbindungen, die, wie ein Vergleich der ∂_P -Werte zwischen den jeweiligen Aminophosphinen (∂_P ca. 64–120 ppm) und den Verbindungen **5a** und **7a–7c** zeigt, etwa 44 bzw. 55 ppm beträgt. Möglicherweise ist diese starke Abschirmung des λ^3 -P-Atoms durch die benachbarte Thiophosphorylgruppe bedingt, die durch zusätzliche Donorbindungen der Schwefelatome die Koordinationszahl am Phosphor erhöht. So wurde ein ebenfalls ungewöhnlich stark zu hohem Feld verschobener ∂_P -Wert bei der Triinsertionsverbindung $[(\text{Me}_2\text{N})\text{C}(\text{S})\text{—S—}]_3\text{P}$ beobachtet,^{4,6} wobei in dieser Verbindung das Phosphoratom —bei Einbeziehung des freien Elektronenpaares— „heptakoordiniert“ ist; der Bindungsabstand $\text{C}(\text{S})\text{—P}$ ist nämlich deutlich kleiner als die Summe der van der Waals Radien.²⁸

Für die Diinsertionsverbindungen **7** und **9** mit ihrem komplexen Spektrenhabitus ist eine Analyse der Isomerenzusammensetzung im Gemisch elegant mit Hilfe der 2D-NMR-Technik möglich. Exemplarisch hierfür ist das hochaufgelöste $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{An}(\text{Me}_2\text{N})\text{P}(\text{S})\text{—S—}]_2\text{Pc-Hex}$ **7f**, in dem sich „second-order“-Effekte bemerkbar machen (Abbildung 2). Mit Hilfe eines P,P-COSY-NMR-Spektrums gelingt es, die drei Spinsysteme der racem- und der beiden meso-Formen aufzuschlüsseln und die Parameter ∂_P sowie $^J_{\text{PP}}$ für die einzeln. Isomere zu bestimmen, Tabelle VI. Die Diastereotopie der λ^5 -Phosphor-Atome in der racem-Form erlaubt die direkte Bestimmung der $^J_{\text{PP}}$ -Kopplung zu 2.1 Hz. Ein Rückschluß aus der Kopplungskonstante auf cis- oder trans-Stellung der λ^5 -P-Atome ist derzeit nicht möglich, da man in der Literatur nur wenige Angaben über derartige P-P-Fernkopplungen findet.

¹H-NMR-Spektren

In den Protonenresonanzspektren der Insertionsverbindungen **5–9** findet man nach Lage und Intensität die erwarteten Signale für die postulierten Strukturen. Das Vorliegen von Isomeren-gemischen bedingt dabei einen z.T. sehr komplexen Spektrenhabitus. Indiz für die erfolgreich verlaufene Insertion von ArPS_2 in die λ^3 -P–N-Bindung ist eine Änderung der $^3J_{\text{PNCH}}$ -Kopplung: Beim Übergang $\lambda^3\text{-P—} \rightarrow \lambda^5\text{-P}$, d.h. mit steigendem s-Anteil der beteiligten Bindungen,²⁹ erhöht sich der Betrag dieser Kopplung nämlich signifikant, hervorgerufen durch die Hybridisationsänderung am Phosphor. Eine Auflistung der vollständigen ^1H -Daten findet sich in loc. cit.^{11,12}

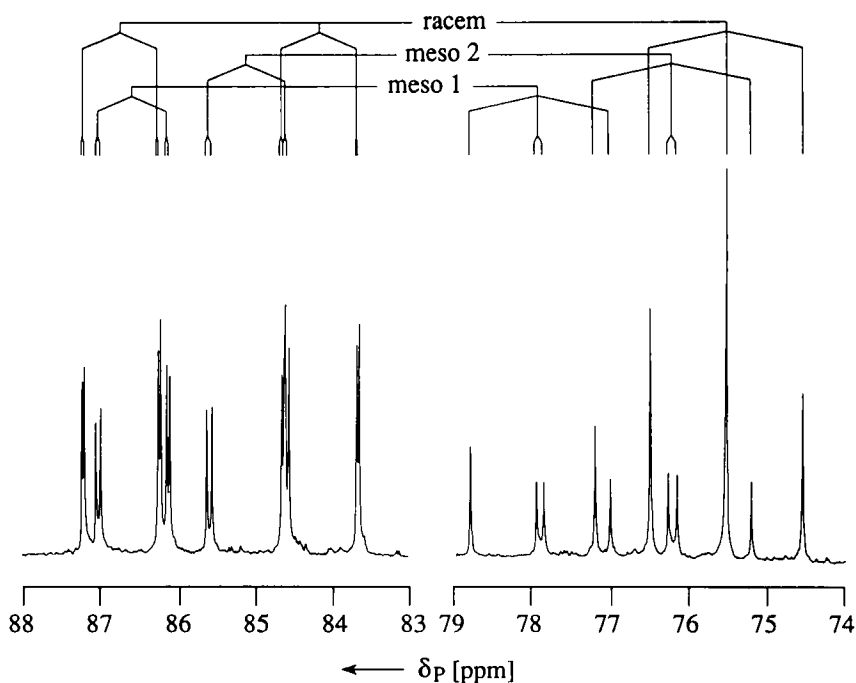


ABBILDUNG 2 ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **7f**; BRUKER AM 200, 30% in C₆D₆.

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren der Insertionsverbindungen **5–9** sind sehr bandenreich. Eine Zuordnung charakteristischer Absorptionsbanden ist aufgrund sich überlagernde der Erwartungsbereiche zumeist nicht möglich.

Für die P=S-Schwingungen kann nur eine der beiden charakteristischen Banden³⁰ zugeordnet werden und zwar die bei niedrigeren Wellenzahlen. Sie liegt für **5–9** im Bereich von 605–615 cm⁻¹ und tritt mit starker Intensität auf. Eine Zusammenstellung der IR-Daten findet sich in in loc. cit.^{11,12}

TABELLE VI

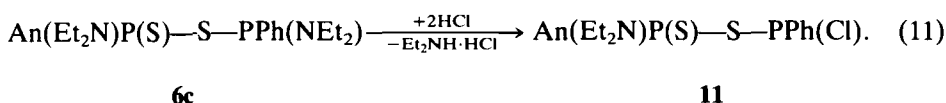
Chemische Verschiebungen δ_P und $^2J_{PP}$ -Kopplungen der Diastereomeren von [An(Me₂N)P(S)—S—]₂Pc-Hex **7f**; Bruker AM 200 (SF: 81.015 MHz), 30% in C₆D₆

Diastereomer	Spin-system	$\delta_{P(A,M)}$ [ppm]	$\delta_{P(K,X)}$ [ppm]	$^2J_{PP}$ [Hz]	$^4J_{PP}$ [Hz]
racem	[AMX]	86.69	75.58	79.33	2.12
		84.12		78.98	2.12
meso 1	[A ₂ K]	86.54	77.96	72.96	-
meso 2	[A ₂ K]'	85.05	76.27	81.59	-

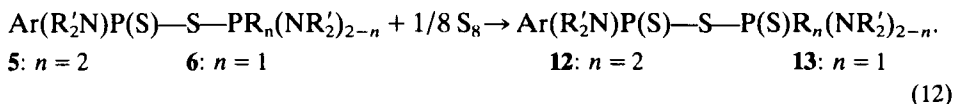
Eigenschaften und Reaktivität der Insertionsverbindungen 5–9

Die Verbindungen **5–9** werden durch Wasser oder Methanol bereits bei Raumtemperatur solvolysiert. Die Hydrolyse führt zu Produktgemischen aus Dialkylammoniumsalzen von Phosphon- ArP(S)(ZH)_2 , Phosphinsäuren RHP(Z)ZH ($\text{Z} = \text{O}, \text{S}$) und Phosphinoxiden R_2HPO . Aus den ^{31}P -NMR-Spektren ergab sich weiterhin, daß mit Methanol die $\lambda^3\text{-P-N-}$ und $\lambda^3\text{-P-S-}$ Bindungen erheblich schneller reagieren als die $\lambda^5\text{-P-Gruppierung}$. In entsprechenden Fällen gelang es Ph_2POMe , PhP(OMe)_2 , P(OMe)_3 , $[\text{Ar(R}'_2\text{N)P(S)S}]^- [\text{R}'_2\text{NH}_2]^+$, $[\text{Ar(MeO)-P(S)S}]^- [\text{R}'_2\text{NH}_2]^+$ im Reaktionsgemisch nachzuweisen.¹¹

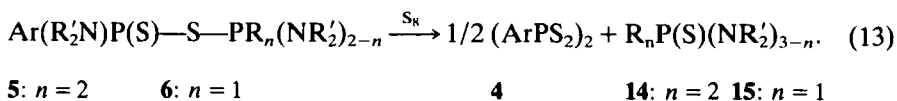
Die Monoinsetionsverbindung **6c** reagiert mit Chlorwasserstoff bei -30°C unter selektiver Substitution der Diethylaminogruppe am $\lambda^3\text{-P-Atom}$ durch Halogen, wobei die >P(S)-S-P< -Gruppierung erhalten bleibt, Gl. (11):



Allerdings findet selbst bei dieser Temperatur zusätzlich noch eine geringfügige Spaltung der $\lambda^3\text{-P-S-}$ Bindung statt. Die hierdurch bedingten Nebenprodukte ließen sich allerdings nicht von entstandenem **11** abtrennen, so daß dieses lediglich in der Reaktionslösung NMR-spektroskopisch identifiziert wurde. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **11** zeigt zwei [AX]-Spinsysteme, aus denen die Beibehaltung der >P(S)-S-P< -Struktur ersichtlich ist. Die Signale für das $\lambda^5\text{-P-Atom}$ sind in **11** lagekonstant mit denen in **6c** und zeigen die erwartete Aufspaltung in die diastereomeren Formen ((RR/SS); (RS/SR)). Die beiden Dubletts für das $\lambda^3\text{-P-Atom}$ in **6c** haben sich in **11** wegen eines schnellen lösungsmittelabhängigen Halogenaustausches in ein relativ breites und zu tiefem Feld verschobenes Dublett verwandelt, Tabelle VII. Weiterhin konnte ^{31}P -NMR-spektroskopisch gezeigt werden, daß sich die Monoinsetionsverbindungen **5** bzw. **6** mit der stöchiometrischen Menge Schwefel in ca. 90% Ausbeute zu Bis(thiophosphoryl)monosulfanen des Typs **12** bzw. **13** umsetzen, Gl. (12):



Durch eine Nebenreaktion gemäß Gl. (13) entsteht hierbei stets auch wenig **4** und Aminophosphinsulfid $\text{R}_n\text{P(S)(NR}'_2)_{3-n}$, **14**, **15**



Nur im Fall des $\text{Ph(Me}_2\text{N)P(S)-S-PPh(NMe}_2\text{)}$ **6a** gelang es, das Schwefelungsprodukt $\text{Ph(Me}_2\text{N)P(S)-S-P(S)Ph(NMe}_2\text{)}$ **13a** aus der Reaktionslösung kristallin zu erhalten und zwar diastereomerenrein (racem- oder meso-Form?).

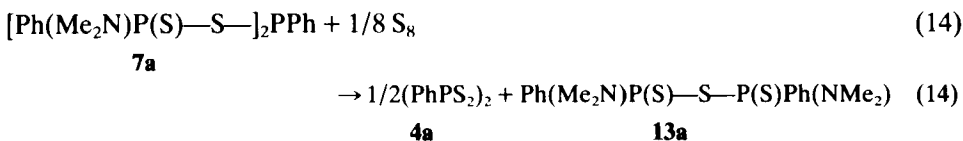
TABELLE VII

Chemische Verschiebungen δ_P und $^2J_{PP}$ -Kopplungen der Diastereomeren von An(Et₂N)P(S)—S—PPh(Y) **6c** (Y = NEt₂) bzw. **11** (Y = Cl)

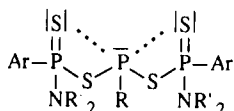
	Y	$\delta_{P(\lambda^3)}$ [ppm]	$\delta_{P(\lambda^5)}$ [ppm]	$^2J_{PP}$ [Hz]
6c	NEt ₂	100.3 (d)	80.5 (d)	69
		98.9 (d)	79.6 (d)	74
11	Cl	121.0 (d)	80.8 (d)	67
			80.2 (d)	67

Hierfür spricht neben dem scharfen Schmelzpunkt auch das ^{31}P -NMR-Spektrum, das nur ein einziges scharfes Singulett, und zwar bei 76.2 ppm, aufweist.

13a entsteht auch nahezu rein, wenn man nach Gl. (14) **7a** mit Schwefel bei 60°C in Benzol umsetzt.



Der λ^3 -Phosphor in den Diinsertionsverbindungen **7** ist offensichtlich nur wenig nukleophil, da sich an ihn kein Schwefel anlagern läßt. Stattdessen erfolgt der in Gl. (14) wiedergegebene Reorganisationsprozeß. Möglicherweise führen donorartige Wechselwirkungen in Verbindungen **7** gemäß.



Oder eine spezielle Konformation des Moleküls, die bereits im Zusammenhang mit der ungewöhnlichen Lage der λ^3 -P-Resonanzen in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren diskutiert wurde, zur Abschirmung des λ^3 -Phosphors und verhindern dadurch eine einfache Anlagerung von S unter Erhalt der übrigen Strukturmerkmale.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Arbeitsbedingungen. Alle Operationen wurden unter inerten Bedingungen und unter Verwendung sorgfältig getrockneter und sauerstofffreier Lösungsmittel durchgeführt. Die Schmelzpunkte wurden in geschlossenen Röhrchen bestimmt und sind wie die angegebenen Siedepunkte nicht korrigiert. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Bruker HX 90R (36.435 MHz) bzw. Bruker AM 200 (SF: 81.015 MHz), Bezug: 85% H₃PO₄ ($\delta_P = 0$ ppm); ^1H -NMR: Hitachi/Perkin-Elmer R-24B (60 MHz), Bezug TMS ($\delta_H = 0$ ppm) bzw. Bruker AM 200 (200.132 MHz), Bezug: C₆D₆ ($\delta_H = 7.25$ ppm); die Signalstrukturen der NMR-Spektren werden wie folgt gekennzeichnet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett, c = zentriert; Phosphorkernresonanzspektren wurden als 30%ige, Protonenresonanzspektren als 7%ige Lösung in deuterierten Lösungsmitteln vermessen. IR: Spektrophotometer PE 283 der Fa. Perkin-Elmer, Flüssigkeiten als kapillarer Film, Feststoffe als KBr-Pressling. Massenspektren: Varian-Mat 311A; EI: Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 60 μA , Quelltemperatur 170–180 °C, Probentemperatur 20–90 °C; FD: Hochspannung +3/–5 kV, Anodenstrom: 0–35 mA, Quelltemperatur: 170–180 °C. Die Intensitäten sind auf den Basispeak mit der relativen Intensität 100% bezogen. ORD: Polarimeter 241 MC der Fa. Perkin-Elmer, 20 °C,

$\lambda = 589$ nm. Molmassen: Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer, 37°C in Toluol (Eichsubstanz: Methylstearat).

Nach Literaturvorschriften dargestellte Ausgangsverbindungen. (-)MenCl,³¹ (-)MenPCl₂,^{32,33} c-HexPCl₂,³⁴ t-BuPCl₂,³⁵ c-Hex₂PCl,³⁶ t-Bu₂PCl,³⁸ PhP(NMe₂)₂,³⁷ PhP(NEt₂)₂,³⁷ c-HexP(NMe₂)₂,³⁷ c-HexP(NEt₂)₂,³⁷ (-)MenP(NEt₂)₂,³⁷ t-BuP(NMe₂)₂,³⁷ t-BuP(NEt₂)₂,³⁷ P(NMe₂)₃,³⁸ P(NEt₂)₃,³⁹ P(Nn-Bu₂)₃,³⁹ (PhPS₂)₂,⁴⁰ (AnPS₂)₂,⁴¹ (NaphPS₂)₂,⁴¹ (ThiPS₂)₂.⁴²

Darstellung der Aminophosphine R₂PNMe₂ 1 und RP(NR'₂)₂ 2. Allgemeine Darstellungsvorschrift (in Anlehnung an [37] bzw. [43, 44]): Zu 0.5 mol des Dialkylamins in 75 ml Diethylether tropft man bei -15°C unter Rühren 0.5 mol n-Butyllithium in 300 ml Hexan. Man beläßt das Reaktionsgemisch noch 0.5 h bei Raumtemperatur und versetzt es anschließend tropfenweise bei -15°C mit 0.5 mol R₂PCl bzw. 0.25 mol R₂PCl₂ in 50 bzw. 25 ml Diethylether. Sodann erhitzt man die Reaktionsmischung noch 1 h zum Rückfluß des Lösungsmittels und rührt über Nacht bei Raumtemperatur.

Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum fraktioniert man den Rückstand über eine Vigreux-Kolonnen (10 cm).

Dimethylaminodiphenylphosphin 1a. Sdp.: 106°C/0.2 Torr; Ausb.: 85%. $\delta_P = 64.4$ ppm; $m/z = 229$ (100%) [M]⁺⁺.
(Lit. [45]: Sdp.: 123°C/0.1 Torr; $\delta_P = 63.9$ ppm)

Dicyclohexyldimethylaminophosphin 1b. Sdp.: 123°C/1.5 Torr; Ausb.: 65%. $\delta_P = 75.6$ ppm; $m/z = 241$ (13%) [M]⁺⁺.
(Lit. [46]: Sdp.: 113°C/2 Torr; $\delta_P = 75.8$ ppm)

Di-*t*-butyldimethylaminophosphin 1c. Sdp.: 106°C/20 Torr; Ausb.: 50%. $\delta_P = 102.3$ ppm; $m/z = 189$ (0.1%) [M]⁺⁺. C₁₀H₂₄NP (189.3)

Ber. C 63.49 H 12.70 N 7.40 P 16.41

Gef. 63.30 12.59 7.14 16.07

Bis(dimethylamino)-(-)-menthylphosphin 2e. Sdp.: 81°C/0.01 Torr; Ausb.: 70%. $\delta_P = 108.9$ ppm; $m/z = 258$ (16%) [M]⁺⁺; $[\alpha]_{20}^D = -78.7^\circ$ (31.1 g/100 ml Benzol, 0.1 dm)
(Lit. [44]: Sdp.: 61.5°C/0.003 Torr; $[\alpha]_{20}^D = -96.6^\circ$)

Bis(di-*n*-butylamino)-(-)-menthylphosphin 2g. Sdp.: 160°C/0.005 Torr; Ausb.: 60%. $\delta_P = 107.9$ ppm; $m/z = 426$ (2%) [M]⁺⁺. C₂₆H₅₅N₂P (426.7)

Ber. C 73.18 H 12.99 N 6.56 P 7.26

Gef. 73.03 12.99 6.27 7.37

$[\alpha]_{20}^D = -33.03^\circ$ (30.03 g/100 ml Benzol, 0.1 dm)

Darstellung der Monoinsetionsverbindungen 5 und 6. Allgemeine Darstellungsvorschrift: 10 mmol des Aminophosphins R₂PNMe₂ 1 bzw. RP(NR'₂)₂ 2 werden in 15 ml Benzol gelöst und unter Rühren mit 5 mmol Dithiadiphosphetandisulfid (ArPS₂)₂ 4 versetzt. Man rührt das Reaktionsgemisch, das sich schwach erwärmt, solange bei Raumtemperatur, bis eine klare Lösung entstanden ist. Sodann dampft man das Lösungsmittel im Vak. ab und erwärmt den Rückstand während mehrerer Stunden auf 40°C im Vakuum (ca. 10⁻² Torr). Nach dieser Methode konnten die folgenden Produkte in quantitativer Ausbeute als farblose bis gelbe Öle erhalten werden (³¹P-NMR-Daten vgl. Tabelle I, II):

Diphenyl(dimethylamino-4-methoxyphenylthiophosphorylthio)phosphin 5a. Schmp.: 128°C
C₂₁H₂₃NOP₂S₂ (431.5) Molmasse (gef.): 437, 438

Ber. C 58.47 H 5.34 N 3.25 P 14.39 S 14.95

Gef. 58.49 5.27 3.31 14.49 15.20

Dicyclohexyl(dimethylaminophenylthiophosphorylthio)phosphin 5b. C₂₀H₃₃NP₂S₂ (413.6) Molmasse (gef.): 403, 406

Ber. C 58.09 H 8.04 N 3.39 P 14.98 S 15.50

Gef. 57.90 7.99 2.97 15.09 15.54

Dicyclohexyl(dimethylamino-4-methoxyphenylthiophosphorylthio)phosphin 5c. C₂₁H₃₅NOP₂S₂ (443.6) Molmasse (gef.): 426, 428

Ber. C 56.86 H 7.95 N 3.16 P 13.97 S 14.45

Gef. 56.88 7.99 2.84 13.73 14.18

Dimethylamino(dimethylaminophenylthiophosphorylthio)phenylphosphin 6a. C₁₆H₂₂N₂P₂S₂ (368.4)

Ber.	C 52.16	H 6.02	N 7.60	P 16.81	S 17.40
Gef.	51.69	6.41	7.32	17.19	17.82

Dimethylamino(dimethylamino-4-methoxyphenylthiophosphorylthio)phenylphosphin 6b.

C₁₇H₂₄N₂OP₂S₂ (398.4) Molmasse (gef.): 414, 418

Ber.	C 51.26	H 6.07	N 7.04	P 15.58	S 16.08
Gef.	51.34	6.54	7.29	15.79	15.86

Diethylamino(diethylamino-4-methoxyphenylthiophosphorylthio)phenylphosphin 6c. C₂₁H₃₂N₂OP₂S₂ (454.6) Molmasse (gef.): 453, 466

Ber.	C 55.51	H 7.05	N 6.17	P 13.66	S 14.09
Gef.	55.69	7.07	6.34	13.08	13.60

Diethylamino(diethylamino-2-naphthylthiophosphorylthio)phenylphosphin 6d. C₂₄H₃₂N₂P₂S₂ (476.6) Molmasse (gef.): 477, 475

Ber.	C 60.74	H 6.80	N 5.90	P 13.05	S 13.51
Gef.	60.68	6.98	5.75	12.89	13.51

Diethylamino(diethylamino-2-thienylthiophosphorylthio)phenylphosphin 6e. C₁₈H₂₈N₂P₂S₃ (430.6)

Ber.	C 50.21	H 6.56	N 6.51	P 14.39	S 22.34
Gef.	49.96	6.63	6.51	14.14	21.94

Cyclohexyldimethylamino(dimethylamino-4-methoxyphenylthiophosphorylthio)phosphin 6f.

C₁₇H₃₀N₂OP₂S₂ (404.5)

Ber.	C 50.48	H 7.48	N 6.93	P 15.31	S 15.85
Gef.	49.98	7.48	6.52	15.59	15.88

Cyclohexyldiethylamino(diethylamino-4-methoxyphenylthiophosphorylthio)phosphin 6g.

C₂₁H₃₈N₂OP₂S₂ (460.6)

Ber.	C 54.76	H 8.32	N 6.08	P 13.45	S 13.92
Gef.	54.19	8.42	5.79	13.00	13.64

Dimethylamino(dimethylamino-4-methoxyphenylthiophosphorylthio)-(-)-menthylphosphin 6h.

C₂₁H₃₈N₂OP₂S₂ (460.6)

Ber.	C 54.76	H 8.32	N 6.08	P 13.45	S 13.92
Gef.	54.72	8.35	5.85	13.51	14.13

[α]_D²⁰: -51.00° (4.5 g/100 ml Benzol, 0.1 dm)

Diethylamino(diethylamino-4-methoxyphenylthiophosphorylthio)-(-)-menthylphosphin 6i.

C₂₅H₄₆N₂OP₂S₂ (516.7)

Ber.	C 58.11	H 8.97	N 5.42	P 11.99	S 12.41
Gef.	58.04	8.78	5.53	11.85	12.31

[α]_D²⁰: -11.95° (4.4 g/100 ml Benzol, 0.5 dm)

Di-n-butylamino(di-n-butylamino-4-methoxyphenylthiophosphorylthio)-(-)-menthylphosphin 6k.

C₃₃H₆₂N₂OP₂S₂ (628.9)

Ber.	C 63.02	H 9.94	N 4.45	P 9.85	S 10.19
Gef.	62.63	9.48	4.41	9.56	10.03

[α]_D²⁰: -34.6° (4.4 g/100 ml Benzol, 0.1 dm)

t-Butyldimethylamino(dimethylamino-4-methoxyphenylthiophosphorylthio)phosphin 6l.

C₁₅H₂₈N₂OP₂S₂ (378.5)

Ber.	C 47.60	H 7.46	N 7.40	P 16.37	S 16.94
Gef.	47.23	7.38	7.04	17.07	17.11

t-Butyldimethylamino(dimethylamino-2-naphthylthiophosphorylthio)phosphin 6m. C₁₈H₂₈N₂P₂S₂ (398.5) Molmasse (gef.): 397, 401

Ber.	C 54.25	H 7.08	N 7.03	P 15.55	S 16.09
Gef.	53.31	7.07	6.75	15.27	16.38

t-Butyldimethylamino (dimethylamino-2-thienylthiophosphorylthio)phosphin **6a**. $C_{12}H_{24}N_2P_2S_3$ (354.5) Molmasse (gef.): 342, 337

Ber.	C 40.66	H 6.82	N 7.90	P 17.48	S 27.13
Gef.	40.15	6.94	7.58	17.52	27.54

t-Butyldiethylamino (diethylamino-4-methoxyphenylthiophosphorylthio)phosphin **6b**. $C_{19}H_{36}N_2OP_2S_2$ (434.6)

Ber.	C 52.53	H 8.35	N 6.45	P 14.29	S 14.75
Gef.	52.83	8.36	6.62	13.67	14.23

Darstellung der Diinsertionsverbindungen 7 und 9. Allgemeine Arbeitsvorschrift: 10 mmol des Aminophosphins $RP(NR'_2)_2$ **2** werden in 15 ml Benzol gelöst und unter Rühren portionsweise mit 10 mmol Dithiadiphosphetandisulfid $(ArPS_2)_2$ **4** versetzt. Die Mischung wird solange bei Raumtemperatur (ca. 24 h) gerührt, bis eine klare Lösung entstanden ist.

Im Fall der Tris(dialkylamino)phosphine $P(NR'_2)_3$ **3** wird das Reaktionsgemisch nach beendeter Zugabe von **4** auf 60°C erhitzt.

Das Lösungsmittel wird sodann bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt und der Rückstand mehrere Stunden bei 40°C im Vakuum getrocknet. Auf diese Weise wurden die folgenden Verbindungen als farblose bis gelbe Harze in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten (^{31}P -NMR-Daten vgl. Tabellen III, IV).

Bis(dimethylaminophenylthiophosphorylthio)phenylphosphin **7a**. $C_{22}H_{27}N_2P_3S_4$ (540.6) Molmasse (gef.): 526, 531

Ber.	C 48.88	H 5.03	N 5.18	P 17.19	S 23.72
Gef.	48.28	5.45	5.12	17.09	23.62

Bis(dimethylamino-4-methoxyphenylthiophosphorylthio)phenylphosphin **7b**. $C_{24}H_{31}N_2O_2P_3S_4$ (600.7)

Ber.	C 48.00	H 5.17	N 4.67	P 15.50	S 21.33
Gef.	47.59	5.25	4.42	15.11	21.36

Bis(diethylamino-4-methoxyphenylthiophosphorylthio)phenylphosphin **7c**. $C_{28}H_{39}N_2O_2P_3S_4$ (657.2) Molmasse (gef.): 661

Ber.	C 51.17	H 5.98	N 4.26	P 14.14	S 19.51
Gef.	51.62	6.03	4.24	13.73	19.64

Bis(diethylamino-2-naphthylthiophosphorylthio)phenylphosphin **7d**. $C_{34}H_{39}N_2P_3S_4$ (696.9)

Ber.	C 58.60	H 5.64	N 4.02	P 13.33	S 18.40
Gef.	58.81	5.71	3.81	13.22	18.25

Bis(diethylamino-2-thienylthiophosphorylthio)phenylphosphin **7e**. $C_{22}H_{31}N_2P_3S_6$ (608.8)

Ber.	C 43.40	H 5.13	N 4.60	P 15.26	S 31.60
Gef.	43.84	5.35	4.53	14.97	30.97

Cyclohexylbis (dimethylamino-4-methoxyphenylthiophosphorylthio)phosphin **7f**. $C_{24}H_{37}N_2O_2P_3S_4$ (606.7)

Ber.	C 47.51	H 6.15	N 4.62	P 15.32	S 21.14
Gef.	48.19	6.11	4.22	15.10	20.99

Dimethylaminobis(dimethylamino-4-methoxyphenylthiophosphorylthio)phosphin **9a**.

Reaktionsdauer: 60 min bei 60°C $C_{20}H_{32}N_3O_2P_3S_4$ (567.7)

Ber.	C 42.32	H 5.68	N 7.40	P 16.37	S 22.59
Gef.	42.41	5.68	7.32	16.61	22.15

Diethylaminobis (diethylamino-4-methoxyphenylthiophosphorylthio)phosphin **9b**. Reaktionsdauer: 20 min bei 60°C $C_{26}H_{44}N_3O_2P_3S_4$ (651.8)

Ber.	C 47.91	H 6.80	N 6.45	P 14.26	S 19.67
Gef.	48.09	7.03	6.54	14.54	19.41

Di-n-butylaminobis (di-*n*-butylamino-4-methoxyphenylthiophosphorylthio)phosphin **9c**.

Reaktionsdauer: 5 min bei 60°C, $C_{38}H_{68}N_3O_2P_3S_4$ (820.1)

Ber.	C 55.65	H 8.36	N 5.12	P 11.33	S 15.64
Gef.	55.58	8.36	5.06	11.33	15.86

Darstellung von Bis(dimethylaminophenylthiophosphoryl)sulfan 13a. 10 mmol der Monoinserationsverbindung **6a** werden in 20 ml Benzol gelöst und unter Rühren mit 10 mmol Schwefel versetzt. Die Reaktionsmischung wird während 1.5 h bei 60°C erhitzt und die klare Lösung anschließend im Vak. auf das halbe Volumen eingengt. Eine ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Untersuchung dieser Lösung zeigte, daß **13a** in ca. 90% Ausbeute als Gemisch zweier Diastereomere entstanden ist (Verhältnis Isomer 1: Isomer 2 ≈ 40:60). Nach weiterem Einengen der Lösung und Stehen über Nacht bei 0°C scheidet sich reines Isomer 2 als kristalliner Niederschlag ab, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Im Filtrat kann eine Anreicherung von Isomer 1 ($\delta_{P(\text{Isomer 1})} = 78.7$ ppm (s)) auf ca. 60% festgestellt werden.

Schmp.: 119–120°C; Ausb._{Isomer 2}: 52%; $\delta_{P(\text{Isomer 2})} = 76.2$ ppm (CDCl₃); $m/z = 400$ (16%) [M]⁺
C₁₆H₂₂N₂P₂S₃ (400.5)

Ber. C 47.98 H 5.54 N 6.99 P 15.47 S 24.02

Gef. 47.19 5.44 6.78 15.00 24.30

LITERATUR

1. Diemert, K. und Kuchen, W., *Angew. Chem* **83**, 544 (1971); *Int. Ed.* **10**, 508 (1971).
2. Diemert, K., Kuchen, W. und Schepanski, H., *Chemiker Ztg.* **107**, 406 (1983).
3. Maier, L., *Topics in Phosph. Chem.* **10**, 129, Ed. Grayson und Griffith, Interscience 1981 (New York, London; Sydney, Toronto) und dort zit. Literatur.
4. Light, R. W., Hutchins L. D., Paine, R. T. und Campana, C. F., *Inorg. Chem.* **19**, 3597 (1980).
5. Pudovik, M. A., Kibardina, L. K., Aleksandrova, I. A., Khairullin, V. K. und Pudovik, A. N., *J. Gen. Chem. USSR* **51**, 412 (1981), *Zh. Obshch. Khim.* **51**, 538 (1981).
6. Al'fonsov, V. A., Pudovik, D. A., Litvinov, I. A., Katsyuba, S. A., Filippova, E. A., Pudovik, M. A., Khairullin, V. K., Batyeba, E. S. und Pudovik, A. N., *Anal. Chem.* **296**, 391 (1987), *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **296**, 103 (1987).
7. Oertel, G., Malz, H. und Holtschmidt, H., *Belg. Pat.* P623926, 1962.
8. Oertel, G., Malz, H. und Holtschmidt, H., *Chem. Ber.* **97**, 891 (1964).
9. Janssen, A., Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1985.
10. Diemert, K., Janssen, A. und Kuchen, W., *Phosphorus Sulfur* **30**, 668 (1987).
11. Janssen, A., Dissertation, Universität Düsseldorf 1988.
12. Hein, G., Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1989.
13. Appel, R., Knoch, F. und Kunze, H., *Angew. Chem.* **95**, 1008 (1983).
14. Navech, J., Majoral, J. P. und Krämer, R., *Tetrahedron Lett.* **24**, 5885 (1983).
15. Navech, J., Revel, M., Krämer, R. und Mathieu, S., *Phosphorus Sulfur* **26**, 83 (1986).
16. Yoshifuji, M., Toyota, K., Ando, K. und Inamoto, N., *Chem. L.* **1984**, 317.
17. Ohms, G., Großmann, G., Buchta, B. und Treichler, A., *Z. Chem.* **29**, 138 (1989).
18. Pedersen, U., Yde, B., Andersen, T., Thorsen, M., Clausen, K. und Lawesson, S.-O., *Phosphorus Sulfur* **18**, 381 (1983).
19. Rauchfuss, T. B. und Zank, G. A., *Tetrahedron Lett.* **27**, 3445 (1986).
20. Scheibye, S., Pedersen, B. S. und Lawesson, S.-O., *Bull. Soc. Chim. Belg.* **87**, 229 (1978).
21. Scheibye, S., Shabana, R., Lawesson, S.-O. und Rømming, C., *Tetrahedron* **38**, 993 (1982).
22. Yousif, N. M., Shabana, R. und Lawesson, S.-O., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1986**, 283.
23. Vetter, H.-J. und Nöth, H., *Chem. Ber.* **96**, 1308 (1963).
24. Jensen, K. A. und Dahl, O., *Acta Chem. Scand.* **24**, 1179 (1970).
25. Michaelis, A. und Luxembourg, K., *Chem. Ber.* **28**, 2205 (1895).
26. Michaelis, A., *Chem. Ber.* **31**, 1037 (1898).
27. Gattow, G. und Behrendt, W., *Topics in Sulfur Chem.* **2**, 114, Thieme-Verlag, Stuttgart 1977.
28. Pauling, L., *Die Natur der chemischen Bindung* 3. Aufl., 246, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1968.
29. Nixon, J. F. und Schmutzler, R., *Spectrochim. Acta* **22**, 565 (1966).
30. Colthup, N. B., Daly, L. H. und Wiberley, S. E., *Introduction to Infrared and Ramanspectroscopy*, 2. Aufl., Academic Press, New York 1975.
31. Smith, J. G. und Wright, G. F., *J. Org. Chem.* **17**, 1116 (1952).
32. Hinke, A. und Kuchen, W., *Phosphorus Sulfur* **15**, 93 (1983).
33. Hinke, A.-M., Dissertation, Universität Düsseldorf 1985.
34. Hinke, A., Dissertation, Universität Düsseldorf 1981.
35. Wold, A. und Ruf, J. K., *Inorg. Synth.* **14**, 4, McGraw-Hill, New York 1973.
36. Voskuil, W. und Arens, J. F., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **82**, 302 (1963).
37. Lorenzen, D., Dissertation, Universität Düsseldorf 1988.

38. Burg, A. B. und Slota, P. J., *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1107 (1958).
39. Stuebe, C. und Lankelma, H. P., *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 976 (1956).
40. Maier, L., *Helv. Chim. Acta* **46**, 1812 (1963).
41. Lecher, H. Z., Greenwood, R. A., Whitehouse, K. C. und Chao, T. H., *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 5018 (1956).
42. Hirai, H. und Yoshioka, H., *C.A.* **71**, 50213 (1969).
43. Chan, S., DiStefano, S., Fong, F., Goldwhite, H., Gysegem, P. und Mazzola, E., *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2**, 13 (1972).
44. Hidai, M., Mitzuta, H., Yagi, H., Nagai, Y., Hata, K. und Uchida, Y., *J. Organomet. Chem.* **232**, 89 (1982).
45. Maier, L., *Helv. Chim. Acta* **46**, 2667 (1963).
46. Foss, V. L., Solodenko, V. A. und Lutsenko, I. F., *J. Gen. Chem. USSR* **49**, 2134 (1979); *Zh. Obshch. Khim.* **49**, 2418 (1979).