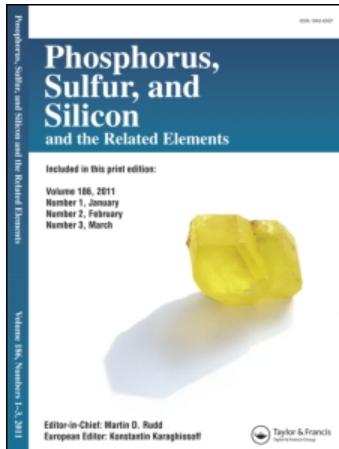


This article was downloaded by:
On: 29 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



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>

ZUR REAKTION VON PHOSPHORYL- UND THIOPHOSPHORYLISOTHIOCYANATEN MIT PHOSPHANEN—DIE KRISTALLSTRUKTUR DES $(C_6H_5O)_2P(O)-NH-C(S)P(C_6H_5)_2$

Heike Wilhelm^a, Eckhard Herrmann^a; Gisela Ohms^b; Peter G. Jones^c

^a Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie, Martin-Luther-Universität, Halle(S), Germany ^b Institut für Analytische Chemie der Technischen Universität, Dresden, Germany ^c Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität, Braunschweig, Germany

To cite this Article Wilhelm, Heike , Herrmann, Eckhard , Ohms, Gisela and Jones, Peter G.(1992) 'ZUR REAKTION VON PHOSPHORYL- UND THIOPHOSPHORYLISOTHIOCYANATEN MIT PHOSPHANEN—DIE KRISTALLSTRUKTUR DES $(C_6H_5O)_2P(O)-NH-C(S)P(C_6H_5)_2$ ', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 73: 1, 81 — 91

To link to this Article: DOI: [10.1080/10426509208034434](https://doi.org/10.1080/10426509208034434)

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208034434>

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.

ZUR REAKTION VON PHOSPHORYL- UND THIOPHOSPHORYLISOTHIOCYANATEN MIT PHOSPHANEN—DIE KRISTALLSTRUKTUR DES $(C_6H_5O)_2P(O)-NH-C(S)P(C_6H_5)_2$

HEIKE WILHELM and ECKHARD HERRMANN†

*Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie, Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg, Weinbergweg 16, Postfach 8, D-4050 Halle(S), Germany*

and

GISELA OHMS

*Institut für Analytische Chemie der Technischen Universität Dresden,
Mommsenstr. 6, D-8027 Dresden, Germany*

and

PETER G. JONES

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität
Braunschweig, Hagenring 30, D-3300 Braunschweig, Germany*

(Received September 3, 1992)

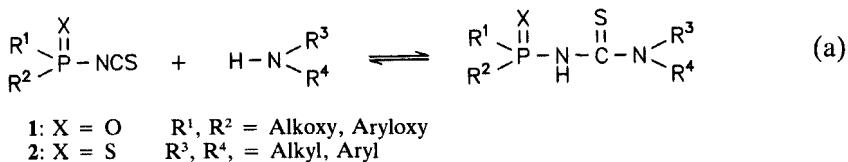
$(PhO)_2P(O)-NH-C(S)-PR_2$ ($R = Ph, Et, Pr$; **5a**, **5b**, **5c**), $(PhO)_2P(S)-NH-C(S)-PPh_2$ (**6**) and $PhOP(O)(NH-C(S)-PPh_2)_2$ (**7**) are synthesized from the corresponding secondary phosphine and $(PhO)_2P(O)NCS$ (**1a**), $(PhO)_2P(S)NCS$ (**2a**) or $PhOP(O)(NCS)_2$ (**4**), respectively. These addition reactions are reversible. The X-ray crystal structure analysis shows that **5a** forms dimers by hydrogen bonding. The dialkyl compounds **5b** and **5c** and the diphenyl compound **5a** in solution undergo decomposition at room temperature forming $(PhO)_2P(O)-NH-CH(PR_2)-P(S)R_2$ (**9a**–**9c**). $(PhO)_2P(O)-NH-CH[P(O)Et_2]-P(S)Et_2$ (**10b**) is obtained on treatment of **9b** with air. Reaction of **9b** with sulfur leads to $(PhO)_2P(O)-NH-CH[P(S)Ph_2]-SP(S)Ph_2$ (**11**). In the reaction of **4** with phenylphosphine the cyclic compound $PhO(O)\bar{P}-NH-C(S)-P(Ph)-C(S)-NH$ (**13**) is formed.

Key words: N-Diphenylphosphino-thiocarbonyl O,O'-diphenyl amidophosphate; N-diorganylphosphino-thiocarbonyl O,O'-diphenyl amido(thio)phosphates; N,N'-bis(diorganylphosphino-thiocarbonyl) O-phenyl diamidophosphates; N-(diorganylthiophosphoryl diorganylphosphinyl methyl) O,O'-diphenyl amidophosphates; N-(diorganylphosphoryl diorganylthiophosphoryl methyl) O,O'-diphenyl amidophosphates; 1,3-H-2-oxo-2-phenoxy-5-phenyl-4,6-dithioxo-1,3,2,5-diazadiphosphorinane/N-(diphenylthiophosphinyl diphenyldithiophosphinato methyl)-diphenylamidophosphate.

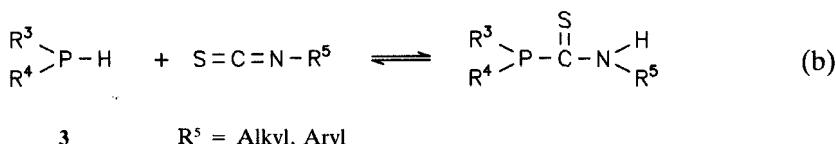
EINLEITUNG

Phosphorylierte und thiophosphorylierte Isothiocyanate (**1** bzw. **2**) reagieren mit Aminen zu den entsprechenden Thioharnstoffverbindungen.^{1,2}

†Korrespondenzautor.



Andererseits addieren sich sekundäre Phosphane **3** mit guten Ausbeuten an Organylithiocyanate.³



In vorliegender Arbeit wird gezeigt, daß **3** auch mit **1** oder **2** zur Reaktion gebracht werden kann.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Versetzt man in Diethylether bei ca. -40°C die Diphenylester von **1** oder **2** (**1a**, **2a**) oder auch das Diisothiocyanat **4** mit **3**, fallen intensiv gelb gefärbte Niederschläge aus. Dabei handelt es sich um die nach Gleichung (c) zu erwartenden Additionsprodukte.



	1a	2a	4		3a	3b	3c		5a	5b	5c	6	7
X	O	S	O	R ¹	Ph	Et	Pr	n	1	1	1	1	2
R	PhO	PhO	NCS					X	O	O	O	S	O
								R ¹	Ph	Et	Pr	Ph	Ph
								R ²	PhO	PhO	PhO	PhO	NH-C(S)PR ¹ ₂

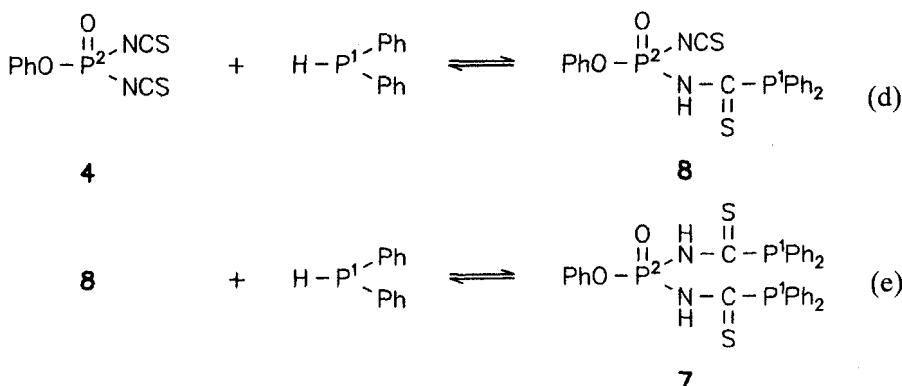
5, **6** und **7** sind Verbindungen mit einem starken Geruch nach Phosphan, die sich in Aceton, Acetonitril und CHCl₃ gut und in Ether und Benzol nur mäßig lösen. Die Ergebnisse sowohl der Elementaranalyse als auch der ³¹P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den erwarteten Werten überein.

Die Verbindungen **5b**, **5c** und **6** sind thermisch so empfindlich, daß ihre Isolierung nur gelingt, wenn man ständig unter Kühlung arbeitet. Sie sind selbst im kristallinen Zustand nur bei Temperaturen unterhalb von -25°C und unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß längere Zeit stabil. Bei Raumtemperatur beginnen sie sich langsam zu zersetzen und werden innerhalb weniger Stunden flüssig. Die Verbindungen **5a** und **7** können dagegen bei Raumtemperatur unzersetzt gelagert werden.

Löst man die gut charakterisierten kristallinen Produkte **5a** und **6** in Aceton und untersucht sie ³¹P-NMR-spektroskopisch, beobachtet man immer auch die Signale der

Ausgangsstoffe **3** und **1a** bzw. **2a**. Aufnahmen von ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindung **5a** bei unterschiedlichen Temperaturen zeigen, daß Reaktion (c) reversibel ist. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt relativ langsam (>30 min). Bei Raumtemperatur liegt das Gleichgewicht weitgehend auf der Seite der Ausgangsstoffe. Bei Temperaturerniedrigung erhöht sich der Anteil von **5a** bzw. **6** im Gemisch.

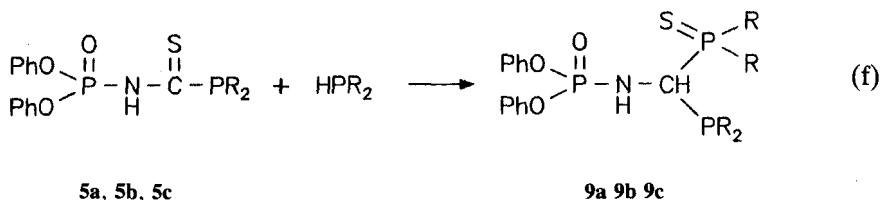
Auch für die Bildung von **7** wird in Lösung ein reversibles Gleichgewicht beobachtet. Allerdings verläuft hier die Reaktion entsprechend den Gleichungen (d) und (e) noch über eine Zwischenverbindung **8** mit nur einer Thiocarbamoylgruppe.



Die Verbindung **8** liefert im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei breite Doublets bei 32.3 ppm (P^1) und -28.3 ppm (P^2) ($^3\text{J}(\text{P}^1\text{P}^2) = 26$ Hz).

Daß Additionsreaktionen manchmal reversibel verlaufen, wurde auch bei der Umsetzung von thiophosphorylierten Isothiocyanaten mit sekundären Aminen beobachtet.⁴

Die Verbindungen **5** zeigen eine weitere Besonderheit. In bei Raumtemperatur aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektren frisch zubereiteter Lösungen von **5b** und **5c** treten nicht die erwarteten Doublets auf. Statt dessen sind neben den Signalen der Ausgangsstoffe **1a** und **3** als Hauptsignale drei Multipletts (annähernd Doublets von Doublets) zu beobachten, die einer Verbindung vom Typ **9** mit drei koppelnden Phosphoratomen zuzuordnen sind (Tabelle I). Das gleiche wird bei etwa zwei Wochen alten Lösungen von **5a** gefunden.



a: R = Ph, b: R = Et, c: R = Pr

9 bildet sich entsprechend Gleichung (f) durch Reaktion von **5** mit dem Phosphan, das aus der Dissoziation dieser Verbindungen in Umkehrung von Gleichung (c) stammt. Reaktion (f) konnte durch direkte Umsetzung von Phosphorylisothiocyanat (**1a**) mit Diethylphosphan (**3b**) in der Kälte im Molverhältnis 1:2 bestätigt werden. Wie die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung ergibt, enthält das so

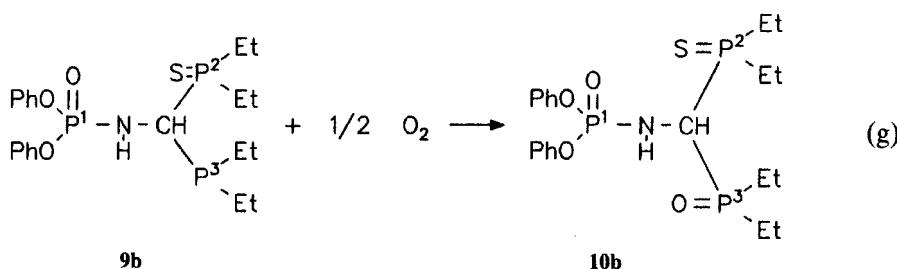
TABELLE I
 ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen **9**, $(\text{PhO})_2\text{P}^1(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{P}^3\text{R}_2)-\text{P}^2(\text{S})\text{R}_2$

Verbin- dung	R	δ/ppm	J/Hz				
		P^1	P^2	P^3	(P^1P^2)	(P^1P^3)	(P^2P^3)
9a	C_6H_5	- 3.5	52.9	- 3.1	16	2	124
9b	C_6H_5	- 0.9	61.4	- 6.5	14	3	58
9c	C_3H_7	- 0.8	56.5	- 18.2	15	4	64

entstandene Reaktionsgemisch mit einem Anteil von etwa 90% **9b** und zu etwa 10% **5b** ($\delta = -15.4$ ppm [d, $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{NH}$], 49.6 [d, Et_2PCS], $^3\text{J}(\text{PP}) = 36.8$ Hz).

Die Reaktion (f) ist nicht auf Lösungen von **5** beschränkt, sondern läuft auch beim Zerfließen der Alkylphosphanverbindungen **5b** und **5c** ab, wenn man sie bei Raumtemperatur lagert. Bei Reaktion (f) kommt es zu einer "Wanderung" des Schwefels von der Thiocarbonylgruppe zum Phosphor. Eine analoge Oxydation des Phosphors durch Wanderung eines Sauerstoffatoms in einer Phosphan-Carbonyl-Reaktion ist seit langem bekannt.⁵ Bei der Umsetzung von Phosphan mit Aldehyden oder Ketonen werden auf diese Weise Phosphanoxide gebildet.

Eine Isolierung der Verbindungen **9** gelang leider nicht. Beim Einengen der Lösungen scheiden sich hellgelbe Öle ab, die ebenso wie die Produkte, die beim Zerfließen der Kristalle entstehen, nur schwer zu reinigen sind. Die Verbindungen **9** werden durch Luftsauerstoff oxydiert. Aus dem N-(Diethylthiophosphoryl-diethylphosphanyl-methyl)diphenoxypyrophorylamid **9b** entsteht beim Kontakt mit der Luft nach Gleichung (g) ein in Form sehr feiner Nadeln kristallisierendes Produkt, dem aufgrund der Elementaranalyse und der ^{31}P - und ^{13}C -NMR Spektren (vergl. Tabelle II) die Struktur **10b** zugeschrieben wird.



Versetzt man **5a** in Benzol mit Schwefel, beobachtet man im ^{31}P -NMR-Spektrum die Signale eines Hauptproduktes, das drei unterschiedliche Phosphoratome enthält. Sowohl die Lage der chemischen Verschiebungen als auch die Ergebnisse der Elementaranalyse sprechen für die Bildung von **11**. Bei seiner Entstehung nach Gleichung (h) ist wiederum eine Dissoziation von **5a** in **1a** und **3a** vorgelagert.

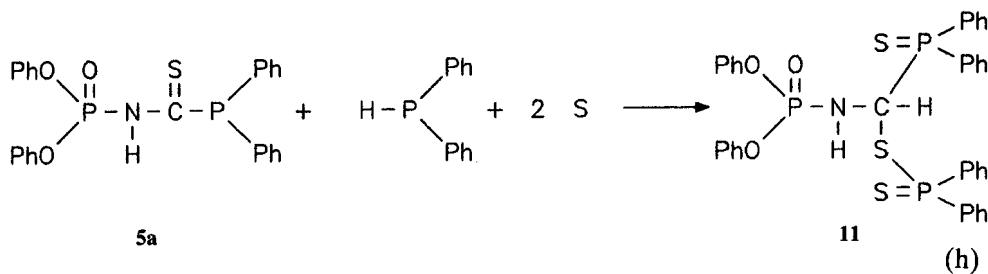
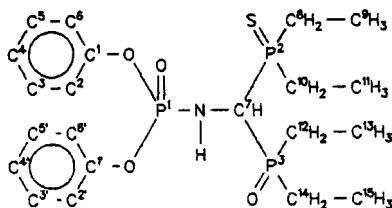


TABELLE II
Ergebnisse der ¹³C-NMR-Spektroskopie der Verbindung **10b**



C-Atom	Aufspaltung	δ/ppm	$J(\text{PC})/\text{Hz}$
C ¹	d	150.38	6
C ^{1'}	d	150.26	6
C ^{3,5/C^{3',5'}}	s	129.84	
C ^{4/C^{4'}}	s	125.69	
C ^{2,6}	d	120.61	5
C ^{2',6'}	d	120.51	5
C ⁷	dd	46.38	(P ² C ⁷) 38; (P ³ C ⁷) 61 (P ¹ C ⁷) <3
C ⁸	dd	22.84	(P ² C ⁸) 48; (P ³ C ⁸) 3
C ⁹	d	6.83	5
C ¹⁰	d	22.26	(P ² C ¹⁰) 49; (P ³ C ¹⁰) <3
C ¹¹	d	6.64	4
C ¹²	dd	19.41	(P ³ C ¹²) 65; (P ² C ¹²) 3
C ¹³	d	5.72	5
C ¹⁴	d	18.98	(P ³ C ¹⁴) 65; (P ² C ¹⁴) <3
C ¹⁵	d	5.06	6

dd Dublett eines Dubletts

Primäre Phosphane reagieren mit dem Diisothiocyanat **4** in anderer Weise als die sekundären Phosphane. Setzt man bei -40°C in Ether **4** mit Phenylphosphan (**12**) um, erfolgt eine Addition unter Ringschluß und Bildung von **13** entsprechend Gleichung (i).



Diese Umsetzung mit dem primären Phosphan verläuft im Gegensatz zu der mit den sekundären Phosphanen (Gleichung (c)) praktisch vollständig und nahezu ohne Nebenreaktionen. Im ^{31}P -NMR-Spektrum werden Doublets bei -16.3 ppm (P^1) und 47.3 ppm (P^2) beobachtet. Die Kopplungskonstante $^3\text{J}(\text{PP})$ beträgt 15 Hz. Das Signal bei 47.3 ppm zeigt im unentkoppelten Spektrum eine Verbreiterung durch Kopplung mit den Protonen der Phenylgruppe über drei Bindungen, während das andere Signal unbeeinflußt bleibt.

Durch Zugabe von Hexan bei -50°C kann ein gelber Feststoff isoliert werden, der allerdings bei geringer Temperaturerhöhung zu einem Öl zerfließt. Anders als die Verbindungen **5**, **6** und **7** weist **13** keinen Geruch nach Phosphan auf.

KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON **5a**

Von der Verbindung **5a** gelang es, eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse anzufertigen. Sie stützt die in Gleichung (c) formulierten Vorstellungen. Abbildung 1 zeigt

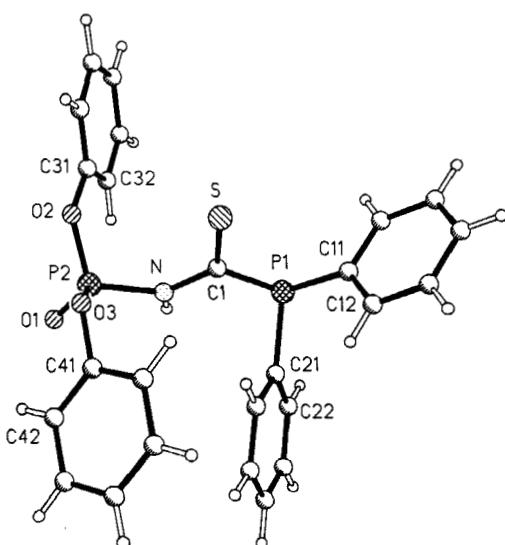


ABBILDUNG 1 Das Molekül von Verbindung **5a** im Kristall. Radien sind willkürlich.

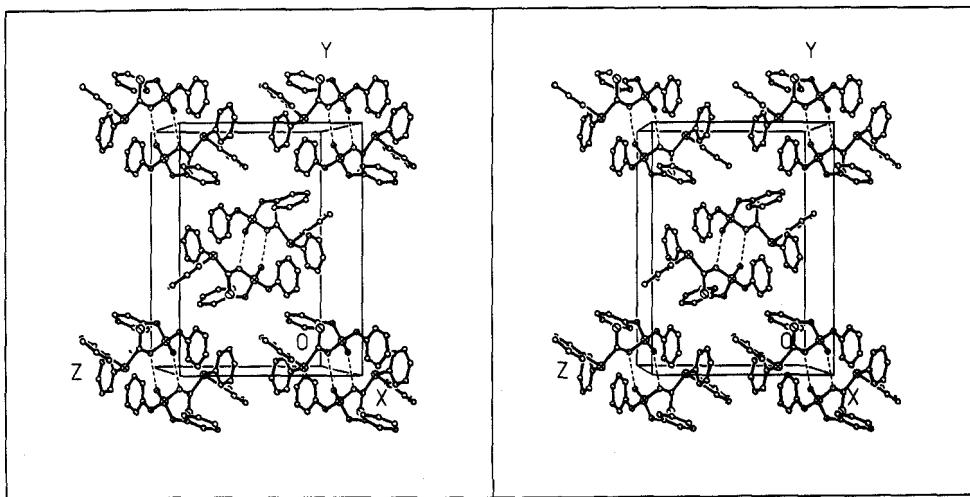


ABBILDUNG 2 Stereographisches Packungsdiagramm der Verbindung **5a** (ohne H-Atome). Die über Symmetriezentren gebildeten Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien dargestellt.

TABELLE III
Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm^2) für Verbindung **5a**

	x	y	z	U(eq)
P(1)	2283.2(4)	5249.7(2)	2281.0(3)	278(1)
P(2)	4820.0(5)	6240.9(2)	5017.8(3)	294(2)
S	2190.7(5)	6820.5(3)	3153.3(4)	380(2)
O(1)	5820(1)	5739.8(7)	5618(1)	360(4)
O(2)	3846(1)	6629.3(7)	5632(1)	371(4)
O(3)	5406(1)	6959.9(6)	4618(1)	337(4)
N	3938(2)	5785(1)	3999(1)	291(5)
C(1)	2887(2)	6007(1)	3210(1)	283(5)
C(11)	1245(2)	5735(1)	1177(1)	286(5)
C(12)	1738(2)	6156(1)	453(1)	388(6)
C(13)	852(2)	6489(1)	-367(2)	460(7)
C(14)	-531(2)	6413(1)	-480(2)	435(7)
C(15)	-1036(2)	5995(1)	228(2)	458(7)
C(16)	-157(2)	5656(1)	1046(1)	384(6)
C(21)	3876(2)	5035(1)	1884(1)	291(5)
C(22)	4153(2)	4305(1)	1701(1)	360(6)
C(23)	5346(2)	4111(1)	1401(2)	480(7)
C(24)	6291(2)	4643(1)	1308(2)	528(8)
C(25)	6041(2)	5366(1)	1507(2)	480(8)
C(26)	4841(2)	5564(1)	1785(1)	376(6)
C(31)	2694(2)	6327(1)	5918(1)	316(6)
C(32)	2437(2)	5587(1)	5920(2)	439(7)
C(33)	1271(2)	5355(1)	6219(2)	513(8)
C(34)	401(2)	5847(1)	6522(2)	508(8)
C(35)	691(2)	6578(1)	6527(2)	535(8)
C(36)	1839(2)	6825(1)	6214(2)	423(7)
C(41)	6381(2)	6948(1)	3986(1)	331(6)
C(42)	7663(2)	6666(1)	4370(2)	428(7)
C(43)	8605(2)	6692(1)	3741(2)	515(8)
C(44)	8263(2)	6992(1)	2751(2)	527(9)
C(45)	6986(2)	7280(1)	2390(2)	499(8)
C(46)	6024(2)	7260(1)	3006(2)	398(6)

TABELLE IV
Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) von **5a**

P(1)-C(1)	185.7 (2)	P(1)-C(11)	182.2 (2)
P(1)-C(21)	183.1 (2)	P(2)-O(1)	146.0 (1)
P(2)-O(2)	156.5 (1)	P(2)-O(3)	157.5 (1)
P(2)-N	165.8 (2)	S-C(1)	163.7 (2)
O(2)-C(31)	140.6 (2)	O(3)-C(41)	141.3 (2)
N-C(1)	137.2 (2)	C(11)-C(12)	139.1 (3)
C(11)-C(16)	139.3 (2)	C(12)-C(13)	138.1 (3)
C(13)-C(14)	137.6 (3)	C(14)-C(15)	137.9 (3)
C(15)-C(16)	138.0 (3)	C(21)-C(22)	139.5 (3)
C(21)-C(26)	139.6 (3)	C(22)-C(23)	138.8 (3)
C(23)-C(24)	138.4 (3)	C(24)-C(25)	138.0 (3)
C(25)-C(26)	138.3 (3)	C(31)-C(32)	137.7 (3)
C(31)-C(36)	136.5 (3)	C(32)-C(33)	138.2 (3)
C(33)-C(34)	137.1 (3)	C(34)-C(35)	136.7 (3)
C(35)-C(36)	138.3 (3)	C(41)-C(42)	138.1 (3)
C(41)-C(46)	137.8 (3)	C(42)-C(43)	138.4 (3)
C(43)-C(44)	138.0 (3)	C(44)-C(45)	137.7 (3)
C(45)-C(46)	138.7 (3)		
C(1)-P(1)-C(11)	102.0(1)	C(1)-P(1)-C(21)	99.3(1)
C(11)-P(1)-C(21)	105.6(1)	O(1)-P(2)-O(2)	116.4(1)
O(1)-P(2)-O(3)	115.9(1)	O(2)-P(2)-O(3)	96.5(1)
O(1)-P(2)-N	107.9(1)	O(2)-P(2)-N	110.7(1)
O(3)-P(2)-N	109.0(1)	P(2)-O(2)-C(31)	127.0(1)
P(2)-O(3)-C(41)	122.6(1)	P(2)-N-C(1)	130.5(1)
P(1)-C(1)-S	124.7(1)	P(1)-C(1)-N	111.3(1)
S-C(1)-N	123.8(1)	P(1)-C(11)-C(12)	125.4(1)
P(1)-C(11)-C(16)	116.2(1)	C(12)-C(11)-C(16)	118.3(2)
C(11)-C(12)-C(13)	120.4(2)	C(12)-C(13)-C(14)	120.7(2)
C(13)-C(14)-C(15)	119.6(2)	C(14)-C(15)-C(16)	120.1(2)
C(11)-C(16)-C(15)	120.9(2)	P(1)-C(21)-C(22)	118.2(1)
P(1)-C(21)-C(26)	123.2(1)	C(22)-C(21)-C(26)	118.5(2)
C(21)-C(22)-C(23)	120.6(2)	C(22)-C(23)-C(24)	120.0(2)
C(23)-C(24)-C(25)	119.9(2)	C(24)-C(25)-C(26)	120.3(2)
C(21)-C(26)-C(25)	120.6(2)	O(2)-C(31)-C(32)	123.5(2)
O(2)-C(31)-C(36)	114.8(2)	C(32)-C(31)-C(36)	121.7(2)
C(31)-C(32)-C(33)	118.2(2)	C(32)-C(33)-C(34)	121.0(2)
C(33)-C(34)-C(35)	119.6(2)	C(34)-C(35)-C(36)	120.6(2)
C(31)-C(36)-C(35)	119.0(2)	O(3)-C(41)-C(42)	120.4(2)
O(3)-C(41)-C(46)	117.6(2)	C(42)-C(41)-O(46)	122.0(2)
C(41)-C(42)-C(43)	118.5(2)	C(42)-C(43)-O(44)	120.4(2)
C(43)-C(44)-C(45)	120.1(2)	C(44)-C(45)-O(46)	120.5(2)
C(41)-C(46)-C(45)	118.4(2)		

die Molekülstruktur, Abbildung 2 das stereographische Packungsdiagramm, Tabellen III und IV enthalten die Atomkoordinaten, die äquivalenten, isotropen Thermalparameter bzw. die Bindungsabstände und Bindungswinkel.

Wie beim P—N—C(S)—NC₂—Gerüst des 1-Diphenoxypyrophoryl-3-methyl-3-phenyl-thioharnstoffs² (**14**) ist das P(2)—N—C(1)—P(1)-Gerüst annähernd planar (mittlere Abweichung 2.5 pm). Das S-Atom liegt 10 pm und das O(1)-Atom 1 pm außerhalb dieser Ebene. Allerdings kommt es nicht zu einer sp²-Hybridisierung des P(1)-Atoms, wie sie beim N-Atom der analogen Thioharnstoffverbindung **14** durch Delokalisation der C=S-Bindung beobachtet wird. Für eine sp³-Hybridisierung des P(1)-Atoms sprechen sowohl die Bindungswinkel von 102.0° [C(1)—P(1)—C(11)], 105.6° [C(11)—P(1)—C(21)] und 99.3° [C(1)—P(1)—C(21)]

als auch die Bindungslänge P(1)—C(1) (185.7 pm), die sogar etwas größer ist als die Abstände P(1)—C(11) (182.2 pm) und P(1)—C(21) (183.1 pm). Die C(1)—N-Bindung (137.2 pm) und die P(2)—N-Bindung (165.8 pm) sind deutlich kürzer als eine C—N-Einfachbindung (147 pm) bzw. eine P—N-Einfachbindung (177 pm),⁶ aber auch länger als eine entsprechende Doppelbindung (127 pm) bzw. (157 pm).⁶ Das spricht dafür, daß in beiden Fällen der Bindungsgrad zwischen dem einer Einfach- und Doppelbindung liegt. Die Länge der C(1)—S-Bindung ist mit 163.7 pm nur wenig größer als eine C=S-Doppelbindung (161 pm) und kürzer als der Abstand in der C=S-Gruppe in **14** (166.4 pm).²

Wie aus Abbildung 2 zu erkennen ist, enthält die Elementarzelle Moleküle, die paarweise über zwei Wasserstoffbrückenbindungen P=O ··· HN (O1 ··· N 283 pm) miteinander verbunden sind. Eine gleichartige Bildung von Dimeren wird beim Imidodiphosphorsäuretetraphenylester (N ··· O 275 pm)⁷ und **14** (N ··· O 286.3 pm; 289.1 pm)² beobachtet. Der in der Literatur angegebene Mittelwert für die Abstände N ··· O bei Wasserstoffbrücken des angegebenen Typs beträgt 289 pm.⁸ Interessant ist, daß trotz der Beteiligung der Phosphorylgruppe an der Wasserstoffbrückenbindung die Länge der Bindung P(2)—O(1) (146.0 pm) nahezu einer unbeeinflußten P=O-Doppelbindung entspricht (Abstand P—O in POCl_3 145 pm).⁶

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten werden unter Inertgasatmosphäre (Argon) in Schlenktechnik durchgeführt. Die Lösungsmittel werden nach Standardmethoden⁹ sorgfältig getrocknet. —NMR: Bruker WH90 DS, AC 80. —Die Ausgangsverbindungen $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{S})\text{NCS}$ ¹⁰ —Schmp.: 34°C, ³¹P-NMR (Aceton): $\delta = 35$ ppm —, $\text{PhOP}(\text{O})(\text{NCS})_2$ ¹¹ —³¹P-NMR (Aceton): $\delta = -43.3$ ppm —, $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{NCS}$ ¹² —³¹P-NMR (Acetonitril): $\delta = -29.5$ ppm —, Ph_2PH ¹³ —³¹P-NMR (Aceton): $\delta = -41.2$ ppm —, PhPH_2 ¹⁴ —³¹P-NMR (THF): $\delta = -126.1$ ppm mit $J(\text{PH}) = 198$ Hz — und die Dialkylphosphane¹⁵ Et_2PH —³¹P-NMR (THF): $\delta = -55.5$ ppm mit $J(\text{PH}) = 190$ Hz — sowie Pr_2PH —³¹P-NMR (Ether): $\delta = -72.6$ ppm mit $J(\text{PH}) = 191$ Hz — werden nach Literaturangaben hergestellt.

N-Diphenylphosphanylthiocarbonyl-O,O'-diphenyl-amidophosphat (5a): Zu einer Lösung von 2.2 g (0.01 mol) Diphenylphosphan in 30 ml Ether läßt man unter Rühren bei -40°C bis -30°C eine Lösung von 2.91 g (0.01 mol) Phosphorsäurediphenylesterisothiocyanat (**1a**) in 30 ml Ether zutropfen. Dabei fällt ein gelber Niederschlag aus. Durch Zugabe von 10 ml Hexan wird die Fällung vervollständigt. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 10 ml kaltem Ether gewaschen und aus Ether durch Zugabe von Hexan umkristallisiert. Man erhält 4.44 g (93%) gelber Kristalle. —Schmp. 81–82°C, ³¹P-NMR (Aceton): $\delta = -14.9$ ppm [d, $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{NH}$], 31.2 [d, Ph_2PCS] mit $^3J(\text{PP}) = 19.7$ Hz —
 $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{P}_2\text{S}$ (477.5) Ber. C 62.5 H 4.4 N 2.9 P 13.0 S 6.7
Gef. C 63.1 H 4.5 N 3.0 P 13.2 S 6.7

N-Diethylphosphanylthiocarbonyl-O,O'-diphenyl-amidophosphat (5b): Die Darstellung erfolgt analog **5a** durch Zusammengeben von **1a** und **3b**. Der Niederschlag wird unter Kühlung der Rohrfritte auf -80°C abfiltriert, zweimal mit kaltem Ether gewaschen, unter Kühlung im Vakuum getrocknet und bei Temperaturen um -25°C aufbewahrt. Erhalten werden 3.55 g (93%) eines gelben, feinkristallinen Produktes, das bei Raumtemperatur zerfließt.

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{P}_2\text{S}$ (381.4) Ber. C 53.5 H 5.6 N 3.7 P 16.2 S 8.4
Gef. C 53.4 H 5.6 N 3.6 P 16.6 S 8.6

N-Di-n-propylphosphanylthiocarbonyl-O,O'-diphenyl-amidophosphat (5c): Die Darstellung erfolgt aus **1a** und **3c** in analoger Weise wie die von **5a**. Erhalten werden 3.48 g (85%) einer gelben, feinkristallinen Verbindung, die nur unterhalb -25°C gelagert werden kann. Bei Raumtemperatur erfolgt eine Zersetzung unter Zerfließen. Auch in Lösung (Aceton, Chloroform) ist die Dissoziation in die Ausgangsstoffe so vollständig, daß die ³¹P-NMR-Signale von **5c** nicht mehr beobachtet werden.

$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{NO}_3\text{P}_2\text{S}$ (409.4) Ber. C 55.7 H 6.2 N 3.4 P 15.1 S 7.8
Gef. C 55.5 H 6.3 N 3.5 P 15.3 S 8.0

N-Diphenylphosphanylthiocarbonyl-O,O'-diphenyl-amidothiophosphat (6): Zu einer Lösung von 2.2 g (0.01 mol) Diphenylphosphan in 30 ml Ether lässt man unter Rühren bei -40°C bis -30°C eine Lösung von 2.91 g (0.01 mol) Thiophosphorsäurediphenylesterisothiocyanat in 30 ml Ether zutropfen. Dabei fällt ein gelber Niederschlag aus. Dieser wird unter Kühlung der Rohrfritte auf -80°C abfiltriert, zweimal mit kaltem Ether gewaschen, unter Kühlung im Vakuum getrocknet und bei Temperaturen um -25°C aufbewahrt. Ausbeute 4.50 g (91%). Beim Erwärmen auf Raumtemperatur zerfließen die gelb gefärbten Kristalle unter Zersetzung. — $^{31}\text{P-NMR}$ (Aceton): $\delta = 49.2 \text{ ppm} [\text{d}, (\text{PhO})_2\text{P}(\text{S})\text{NH}], 30.3 [\text{d}, \text{Ph}_2\text{PCS}]$ mit ${}^3\text{J}(\text{PP}) = 12.1 \text{ Hz}$.

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{P}_2\text{S}_2$ (493.5)	Ber.	C 60.8	H 4.3	N 2.8	P 12.6	S 13.0
	Gef.	C 61.1	H 4.2	N 3.0	P 12.5	S 13.2

N,N'-Bis(diphenylphosphanyl-thiocarbonyl)-O-phenyl-diamidophosphat (7): Zu einer Lösung von 4.4 g (0.02 mol) Diphenylphosphan (**3a**) in 30 ml Ether lässt man unter Rühren bei -40°C bis -30°C eine Lösung von 2.56 g (0.01 mol) Phosphorsäurephenylesterdi(isothiocyanat) in 30 ml Ether zutropfen. Man lässt noch 1 h unter Kühlung machröhren und filtriert dann den ausgefallenen Niederschlag ab. Das Produkt wird dreimal mit 15 ml kaltem Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Erhalten werden 3.2 g (51%) eines gelben, feinkristallinen Pulvers. —Schmp. 52–53°C — $^{31}\text{P-NMR}$ (Aceton): $\delta = -15.0 \text{ ppm} [\text{t}, (\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})(\text{NH})_2], 29.2 [\text{d}, \text{Ph}_2\text{PCS}]$ mit ${}^3\text{J}(\text{PP}) = 11 \text{ Hz}$.

$\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_3\text{S}_2$ (628.6)	Ber.	C 61.1	H 4.3	N 4.5	P 14.8	S 10.2
	Gef.	C 60.0	H 4.4	N 4.6	P 15.0	S 10.3

N-(Diethylphosphinyl-diethylthiophosphinyl-methyl)-O,O'-diphenylamidophosphat (10b): Man lässt den Reaktionsansatz zur Darstellung von **5b** auf Raumtemperatur erwärmen, wobei der zunächst gebildete gelbe Niederschlag sich in ein Öl umwandelt. Der Ether wird in Vakuum zur Hälfte entfernt. Zu dem Reaktionsgemisch werden 20 ml Aceton gegeben, um das Öl in Lösung zu bringen. Anschließend leitet man durch die Lösung einige Minuten einen trockenen Luftstrom und lässt die Lösung zwei Tage stehen. Während dieser Zeit scheiden sich feine weiße Nadeln ab. Diese werden abfiltriert, zweimal mit 10 ml eines Ether/Aceton-Gemisches (1:1) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur Reinigung wird die Substanz in CHCl_3 gelöst und mit Hexan gefällt.

Die erhaltenen Nadeln sind praktisch unlöslich in H_2O , Ether, Benzen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wenig löslich in Aceton und Acetonitril und gut löslich in CHCl_3 . Sie bleiben bei der Lagerung an der Raumluft unverändert. —Schmp. 182–185°C. — $^{31}\text{P-NMR}$ (Aceton): $\delta = -1.6 \text{ ppm} [\text{t}, (\text{PhO})_2\text{P}^1(\text{O})\text{NH}], 57.3$ [doppeltes d, $\text{Et}_2\text{P}_2\text{S}$], 64.3 [doppeltes d, $\text{Et}_2\text{P}^2\text{O}$] mit $J = 9.9 \text{ Hz} [\text{P}^1\text{P}^2], 9.9 [\text{P}^1\text{P}^3], 13.6 [\text{P}^2\text{P}^3]$.

$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{NO}_4\text{P}_3\text{S}$ (487)	Ber.	C 51.8	H 6.6	N 2.9	P 19.1	S 6.6
	Gef.	C 52.0	H 6.7	N 2.9	P 19.6	S 6.7

N-(Diphenylthiophosphinyl-diphenyldithiophosphinato-methyl)-O,O'-diphenylamidophosphat (11): Zu einer Lösung von 0.88 g (1.84 mmol) **5a** in 15 ml Benzene werden 0.059 g (1.84 mmol) Schwefel gegeben. Das Ganze wird bis zur Auflösung des Schwefels bei Raumtemperatur gerüttelt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 10 ml Aceton aufgenommen. Über Nacht bilden sich farblose Kristalle, die durch Auflösen in Chloroform und Auffällen mit Hexan gereinigt werden. —Schmp. 193–195°C. — $^{31}\text{P-NMR}$ (Benzene): $\delta = -6.1 \text{ ppm} [\text{d}, (\text{PhO})_2\text{P}^1(\text{O})\text{NH}], 57.2$ [doppeltes d, $\text{Ph}_2\text{P}^2(\text{S})\text{CH}$], 65.9 [d, $\text{Ph}_2\text{P}^3(\text{S})\text{S}$] mit $J = 35 \text{ Hz} [\text{P}^1\text{P}^2], 18 [\text{P}^2\text{P}^3]$.

$\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{NO}_3\text{P}_3\text{S}_3$ (727.8)	Ber.	C 61.2	H 4.4	N 1.9	P 12.8	S 13.2
	Gef.	C 61.0	H 4.4	N 1.9	P 12.6	S 13.4

1,3-H-2-oxo-2-phenoxy-5-phenyl-4,6,-dithioxo-1,3,2,5-diazadiphosphorinan (13): Zu einer Lösung von 0.55 g (0.005 mol) Phenylphosphan in 20 ml Ether lässt man unter Rühren bei -30°C bis -40°C eine Lösung von 1.28 g (0.005 mol) **4** in 20 ml Ether zutropfen. Dabei färbt sich die Lösung intensiv gelb. Nach dem Zutropfen röhrt man in der Kälte noch 1 h nach, engt dann auf die Hälfte ein und gibt 5 ml Hexan dazu. Es fällt ein gelber Niederschlag aus, der sich jedoch bei geringfügiger Erwärmung in ein Öl umwandelt und sich bei weiterem Erwärmen auf Raumtemperatur teilweise wieder auflöst. Nach Zugabe von etwas Aceton erhält man eine klare Lösung, die für die Aufnahme eines $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrums geeignet ist. — $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -16.3 \text{ ppm} [\text{d}, (\text{PhO})_2\text{P}^1(\text{O})(\text{NH})_2], 47.3$ [d, $\text{PhP}^2(\text{CS})_2$] mit ${}^3\text{J}(\text{PP}) = 15 \text{ Hz}$.

*Röntgen-Kristallstrukturbestimmung der Verbindung **5a*** Kristalldaten: $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{P}_2\text{S}$, $M = 477.4$, monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/c$, $a = 1007.2(2)$, $b = 1826.9(4)$, $c = 1308.1(3) \text{ pm}$, $\beta = 102.37(2)^{\circ}$, $U = 2.3510 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $D_x = 1.349 \text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71.069 \text{ pm}$, $\mu = 0.29 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 992$, $T = -95^{\circ}\text{C}$.

Datensammlung und Reduktion: Ein gelber Quader wurde in Inertöl auf einen Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens Typ R3 mit T-2-Tieftemperaturzusatz). Bis $2\theta_{\max}$ 50° wurden 6716 Reflexe gemessen, von denen 4129 unabhängig (R_{int} 0.023) und 3497 signifikant ($F > 4\sigma(F)$) waren. Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkel von 50 Reflexen im Bereich 2θ 20–23° verfeinert.

Strukturlösung und -verfeinerung: Das Programmsystem "Siemens SHELLXTL PLUS" wurde verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf einen R-Wert 0.031 (wR 0.040) verfeinert. Das H-Atom am Stickstoff wurde frei, andere mit einem Riding-Modell verfeinert. Das Gewichtsschema war $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0002F^2$. 293 Parameter; S 1.7; max. Δ/σ 0.001; max. $\Delta\rho$ 0.19×10^{-6} e pm⁻³. Atomkoordinaten sind in Tabelle III zusammengestellt. Bindungslängen und -winkel: s. Tabelle IV und Diskussion.

Weitere Einzelheiten zur Strukturanalyse (H-Atomkoordinaten, Thermalparameter, Strukturfaktoren) wurden deponiert beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Dieses Material kann dort unter Angabe eines vollständigen Literaturzitats sowie der Deponiernummer CSD 56651 angefordert werden.

DANKSAGUNG

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

1. G. I. Derkatsch und Sh. M. Ivanova, *Z. Chem.*, **9**, 369–377 (1969).
2. R. Richter, J. Sieler, H. Borrmann, A. Simon, Nguyen thi thu Chau und E. Herrmann, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **60**, 107–117 (1991).
3. W. Wolfsberger, *Chem.-Ztg.*, **109**, 317–332 (1985).
4. E. Herrmann, Nguyen thi thu Chau, O. Navratil, G. Ohms und L. Beyer, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **51/52**, [366]/836 (1990).
5. S. A. Buckler, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4215–4220 (1960). V. Ettel, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **26**, 1949–1957 (1961). S. A. Buckler und M. Epstein, *Tetrahedron*, **18**, 1211–1219 (1962).
6. D. E. C. Corbridge, *Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam, 1980, S. 25–29.
7. S. Kulpe, I. Seidel und E. Herrmann, *Crystal Res. & Technol.*, **19**, 661–668 (1984).
8. L. N. Kuleshova und P. M. Zorkii, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **37**, 1363 (1981).
9. Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1981, S. 784ff.
10. E. S. Levchenko und I. N. Zhmurova, *Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed.)*, **22**, 623 (1956).
11. G. I. Derkatsch und N. I. Liptuga, *Zh. Obshch. Khim.*, **38**, 1779–1784 (1968).
12. G. W. Kenner, H. G. Khorana und R. J. Stedman, *J. Chem. Soc.*, 673–678 (1953).
13. W. Kuchen und H. Buchwald, *Chem. Ber.*, **91**, 2871–2877 (1958).
14. W. Kuchen und H. Buchwald, *Chem. Ber.*, **91**, 2296–2304 (1958).
15. K. Issleib und A. Tzschach, *Chem. Ber.*, **92**, 704–711 (1959).