

## KRISTALLSTRUKTUR VON BIS(DIETHYLDITHIOCARBAMATO)- PHENYLPHOSPHAN UND SYNTHESE EINIGER MONO- UND BIS(DIORGANYLDITHIO- CARBAMATO)PHOSPHANE

MARKUS WIEBER,<sup>†</sup> CHRISTIAN BURSCHKA und BERND BAUER  
*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700  
Würzburg*

(Received July 21, 1988)

By reaction of organylchlorophosphanes with sodium dithiocarbamate compounds of the type  $RP(S_2CNR'_2)_2$  with  $R = CH_3, C_6H_5$ ;  $R' = CH_3, C_2H_5, CH(CH_3)_2, C_6H_5$  and of the type  $(C_6H_5)_2PS_2CNR'_2$  with  $R' = CH_3, CH(CH_3)_2$  as well as compound  $[(C_6H_5)_2PS_2CN(CH_3)CH_2-]_2$  are obtained. The crystal structure of  $C_6H_5P(S_2CN(C_2H_5)_2)_2$  shows that the trend from bidentate to monodentate bonding of the dithiocarbamate ligands in the homologous series  $RE(S_2CN(C_2H_5)_2)_2$ ;  $E = Bi, Sb, As, P$  is continued for  $E = P$ .

Durch Umsetzung der jeweiligen Chlorophosphane mit den entsprechenden Natriumdithiocarbamaten können folgende Verbindungen erhalten werden: Verbindungen des Typs  $RP(S_2CNR'_2)_2$  mit  $R = CH_3, C_6H_5$ ;  $R' = CH_3, C_2H_5, CH(CH_3)_2, C_6H_5$ ; Verbindungen des Typs  $(C_6H_5)_2PS_2CNR'_2$  mit  $R' = CH_3, CH(CH_3)_2$  sowie  $[(C_6H_5)_2PS_2CN(CH_3)CH_2-]_2$ . Die Kristallstruktur von  $C_6H_5P(S_2CN(C_2H_5)_2)_2$  zeigt, daß sich der Trend zu schwächer ausgeprägter zweizähliger Bindungsweise der Dithiocarbamatliganden in der homologen Reihe  $RE(S_2CN(C_2H_5)_2)_2$ ;  $E = Bi, Sb, As, P$  für  $E = P$  fortsetzt.

**Key words:** Crystal structure; bis(diethyldithiocarbamato)phenylphosphane; dialkyldithiocarbamatodiphenylphosphanes; bis(diorganyldithiocarbamato)organylphosphanes; nucleophilic displacement; bidentate bonding.

### EINLEITUNG

Über die Kristallstruktur von Phosphor(III)-dithiocarbamato-Verbindungen wurde erstmals 1980 von Light *et al.*<sup>1</sup> sowie Yufit *et al.*<sup>2</sup> berichtet.

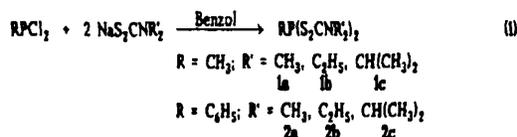
Wir haben die Struktur von  $C_6H_5P(S_2CN(C_2H_5)_2)_2$  röntgenographisch aufgeklärt, um zu untersuchen, wie sich die Verbindung in die homologe Reihe  $RE(S_2CN(C_2H_5)_2)_2$ ;  $E = As^3, Sb^4, Bi^5$  einfügt. Daneben war es von Interesse zu sehen, wie sich die Koordinationssphäre des P-Atoms durch Einführung eines nicht koordinierenden Liganden ( $R = Ph$ ) statt des potentiell zweizähligen Dithiocarbamatrestes verändert.

<sup>†</sup> Author to whom all correspondence should be addressed.

## SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON MONO- UND BIS(DIORGANYLDITHIOCARBAMATO)PHOSPHANEN

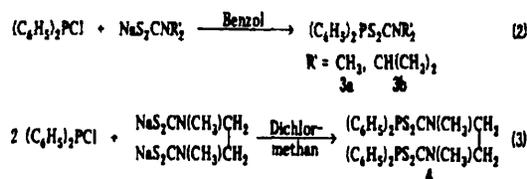
Dithiocarbamatverbindungen von Dithiophosphonig- bzw. Thiophosphinigsäuren sind schon seit langem bekannt<sup>6</sup>. Bisher wurden sie jedoch nur durch Einschlebungreaktionen mit Kohlenstoffdisulfid dargestellt<sup>7-10</sup>. Durch Substitutionsreaktion von Dimethylaminodichlorphosphan bzw. (Thio)Phosphonsäuredichloriden mit Natriumdithiocarbamaten wurden die Verbindungen  $(\text{CH}_3)_2\text{NP}(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2)_2$ <sup>11</sup> bzw.  $\text{RP}(\text{X})(\text{S}_2\text{CNR}'_2)_2$ ;  $\text{X} = \text{O}, \text{S}^{12}$  synthetisiert.

Wir konnten die Verbindungen **1a-c** und **2a-c** ebenfalls durch Substitutionsreaktionen darstellen:



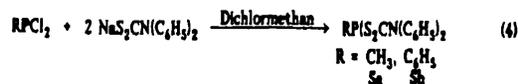
Die Umsetzungen verliefen in Benzol bei Raumtemperatur innerhalb einer Stunde glatt und in guter bis sehr guter Ausbeute, die lediglich durch Umkristallisation aus Benzol oder Benzol/Petrolether bzw. Dichlormethan/Petrolether etwas herabgesetzt wurde.

Nach der gleichen Methode konnten Mono(dialkyldithiocarbamato)diphenylphosphane **3** und **4** dargestellt werden:



Die Substitutionsreaktion kann auch auf Dithiocarbamatverbindungen angewandt werden, die durch Einschlebungreaktion mit Kohlenstoffdisulfid nicht erhalten werden können, also z.B. solche mit  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ . In diesen Fällen reicht die Basizität des Stickstoffatoms für eine Reaktion mit Kohlenstoffdisulfid nicht aus. Eigene, erfolglose Versuche mit  $\text{CH}_3\text{P}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2$  bestätigten diesen Sachverhalt, der von Jensen und Dahl für die Verbindung  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  gefunden wurde<sup>9</sup>.

In zu Gl. (1) analoger Reaktion konnten **5a** und **5b** erhalten werden:



Sämtliche Verbindungen sind weiße bis hellgelbe Kristallpulver. In Chloroform und Dichlormethan sowie in Benzol sind sie gut löslich, schwer löslich dagegen in Ether und unlöslich in Petrolether. Sie sind unter Stickstoffatmosphäre stabil. An Luft zersetzen sich die P-Methyl-Verbindungen innerhalb von Stunden, die

P-Phenyl-Verbindungen dagegen erst nach Tagen. Eine Ausnahme bildet **5b**, das nur in polaren Lösungsmitteln, wie Diethylenglycoldimethylether, gut löslich ist (in DMSO tritt Zersetzung ein), mäßig löslich dagegen in Dichlormethan und kaum löslich in Benzol. An Luft zersetzt sich **5b** innerhalb weniger Stunden.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigen die erwarteten Signale (s. Tab. V).

<sup>31</sup>P-NMR-Spektren (s. Tab. VI). Die chemischen Verschiebungen der Verbindungen liegen bei deutlich höherem Feld als die entsprechender Phosphor(III)-Verbindungen mit einfachen Schwelliganden der Form —SR. Mit zunehmender Zahl der Dithiocarbamatliganden am Phosphoratom verstärkt sich diese Tendenz: (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>CN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ( $\delta_P$  17.7 ppm), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P(S<sub>2</sub>CN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ( $\delta_P$  -8.1 ppm), P(S<sub>2</sub>CN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub> ( $\delta_P$  -62.6 ppm).<sup>1</sup> Dieser experimentelle Befund bestätigt die aus der Kristallstruktur ersichtliche Koordination der Dithiocarbamatliganden (s. Abb. 1), die eine elektronische Abschirmung des Phosphoratoms bewirkt.

IR-Spektren. In den IR-Spektren findet man die für die Gruppierungen C $\cdots$ NR<sub>2</sub>, C=S und N—R charakteristischen Banden. Für R = Alkyl liegen die CNR<sub>2</sub>-Banden im Bereich 1471–1522 cm<sup>-1</sup>, für R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> dagegen bei 1349 cm<sup>-1</sup> (**5a** in Nujol) bzw. 1365 cm<sup>-1</sup> (**5b** in Nujol) (vgl. Lit. 13). Zwischen 950 und 1050 cm<sup>-1</sup> liegen eine bis vier Banden der Streckschwingungen  $\nu_{as}$ (C=S) und  $\nu$ (N—R) bzw. Kombinationen davon. Eine weitergehende Interpretation der Bandenmuster bezüglich des koordinativen Verhaltens der S<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>-Einheit (z.B. im Sinne der Methode von Bonati und Ugo<sup>14</sup>) ist aufgrund der möglichen Schwingungskopplungen in diesem Bereich spekulativ, sofern keine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt wird.<sup>15</sup>

#### STRUKTURAUFKLÄRUNG MIT RÖNTGENBEUGUNG†

Für Diffraktometermessungen geeignete, farblose Einkristalle von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P(S<sub>2</sub>CN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ließen sich aus Benzol durch langsames Eindiffundieren von Petrolether bei ca. 5°C gewinnen. Orientierungsaufnahmen um die kristallographischen Achsen und eine kleinste-Quadrate-Rechnung mit 21 zentrierten Reflexen eines Einkristallbruchstücks (0.2 × 0.3 × 0.5 mm) im Bereich von 2 $\theta$  = 17–24° ergaben eine monokline Elementarzelle mit  $a = 7.751(3)$  Å,  $b = 9.441(4)$  Å,  $c = 14.437(4)$  Å,  $\beta = 91.93(3)$  und  $V = 1055.9$  Å<sup>3</sup>, die Raum für 2 Moleküle bietet ( $Z = 2$ ,  $\rho_{calc} = \rho_{pykn} = 1.27$  mg/mm<sup>3</sup>).

Im Bereich von 2 $\theta$  = 5–52° wurde ein Viertel der Reflexionssphäre vermessen (Syntex-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer, MoK $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069$  Å, Graphit-Monochromator,  $\omega$ -Abtastung,  $\Delta\omega = 0.9^\circ$ ).

Von dem 2410 Intensitäten waren 2213 symmetrieunabhängig und 2088 als beobachtet klassifiziert ( $I_0 \geq 3\sigma(I_0)$ ). Auf der Grundlage der  $\psi$ -Abtastungen von 10 Reflexen wurde eine empirische Absorptionskorrektur vorgenommen ( $\mu_{Mo} = 5.1$  mm<sup>-1</sup>). Die Lösung der Struktur gelang über direkte Methoden (Programm

† Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53400, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

SHELXS-86) in der Raumgruppe  $P2_1$  (Nr. 4). Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen berechnet (C—H-Abstand 1.08 Å). Die Verfeinerung des Strukturmodells über mehrere least-squares-Zyklen (Programm SHELX76) mit 247 Parametern (48 Atome) und 2088 Reflexen (Einheitsgewichte) führte zu einem R-Wert von  $R = 0.035$  ( $R_w = 0.035$ ). Die resultierenden Atomkoordinaten

TABELLE I

Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren [ $10^{-2} \cdot \text{Å}^2$ ] von  $C_6H_5P(S_2CN(C_2H_5)_2)_2$ 

Atom	x/a	y/b	z/c
P	0.1234(1)	0.8584(0)	0.2400(1)
S1	0.3691(2)	0.7464(2)	0.2348(1)
S2	0.2003(1)	0.7994(2)	0.0501(1)
S3	0.1509(1)	0.8440(2)	0.3907(1)
S4	-0.1921(2)	0.9599(2)	0.3288(1)
N1	0.4747(5)	0.6333(4)	0.0785(2)
N2	-0.1138(5)	0.8716(6)	0.5003(2)
C1	0.3568(5)	0.7183(5)	0.1133(3)
C2	-0.0651(6)	0.8931(6)	0.4130(3)
C3	0.6102(6)	0.5587(6)	0.1345(3)
C4	0.7851(7)	0.6324(7)	0.1312(5)
C5	0.4733(7)	0.6043(6)	-0.0220(3)
C6	0.3514(7)	0.4843(6)	-0.0485(4)
C7	-0.0024(7)	0.8086(9)	0.5737(4)
C8	0.0989(9)	0.9241(11)	0.6301(4)
C9	-0.2907(7)	0.9054(10)	0.5266(4)
C10	-0.4130(8)	0.7884(12)	0.5080(5)
C11	0.1928(5)	0.0424(5)	0.2225(3)
C12	0.0774(6)	0.1283(6)	0.1703(3)
C13	0.3468(6)	0.1011(6)	0.2590(3)
C14	0.1167(7)	0.2687(7)	0.1562(4)
C15	0.2670(8)	0.3265(6)	0.1933(4)
C16	0.3838(7)	1.2420(7)	0.2438(4)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
P	4.02(5)	4.94(6)	4.00(5)	-0.40(6)	0.39(4)	-0.42(5)
S1	5.13(6)	5.60(7)	4.10(5)	-0.72(6)	0.15(5)	0.72(6)
S2	4.96(6)	5.62(7)	4.61(6)	-0.17(5)	0.10(5)	0.33(6)
S3	4.42(5)	7.59(9)	4.02(5)	0.29(6)	0.53(4)	0.41(6)
S4	5.00(6)	9.5(1)	4.95(6)	0.96(8)	0.05(5)	0.98(7)
N1	4.6(2)	4.3(2)	4.2(2)	-0.3(2)	0.8(2)	-0.3(2)
N2	4.7(2)	9.2(3)	4.2(2)	0.7(2)	0.9(2)	0.5(2)
C1	4.5(2)	4.1(3)	4.0(2)	-0.0(2)	0.7(2)	-0.8(2)
C2	4.5(2)	6.2(3)	4.6(2)	-0.3(2)	0.5(2)	-0.1(2)
C3	4.8(3)	4.6(3)	5.5(3)	0.1(2)	0.2(2)	0.4(2)
C4	4.9(3)	6.7(4)	10.4(5)	0.9(4)	-0.9(3)	-0.6(3)
C5	6.2(3)	5.5(3)	4.7(3)	-0.3(2)	1.5(2)	0.4(2)
C6	8.2(4)	5.1(3)	5.6(3)	-1.4(3)	-0.4(3)	0.3(3)
C7	6.0(3)	11.8(6)	5.0(3)	2.0(3)	0.4(2)	1.2(4)
C8	8.9(5)	16 (1)	6.3(4)	-0.9(5)	-0.7(3)	-0.9(5)
C9	6.3(3)	15.1(8)	5.3(3)	0.3(4)	1.8(3)	2.7(4)
C10	5.4(3)	20 (1)	8.1(4)	2.0(6)	0.4(3)	-1.3(5)
C11	4.3(2)	5.1(3)	3.7(2)	-0.6(2)	1.0(2)	-0.4(2)
C12	5.5(3)	5.6(3)	5.1(3)	0.1(2)	0.1(2)	0.4(3)
C13	4.7(2)	5.7(3)	4.4(2)	-0.6(2)	0.5(2)	-0.8(2)
C14	6.7(3)	6.4(4)	5.9(3)	0.7(3)	0.5(2)	0.6(3)
C15	8.3(4)	4.8(3)	6.2(3)	-0.1(3)	2.2(3)	-0.6(3)
C16	6.1(3)	6.8(3)	5.4(3)	-1.1(3)	1.0(2)	-2.1(3)

sowie die anisotropen Temperaturfaktoren der Atome sind in Tab. I eine Auswahl der interatomaren Abstände und Winkel in Tab. II und III aufgeführt. Die abschließende Differenzfouriersynthese enthielt nur Maxima  $< 0.34 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . Abb. 1 zeigt zwei Ansichten des Moleküls und das Numerierungsschema der Atome. Für die Rechnungen wurden analytisch approximierete Atomfaktoren für ungeladene Atome verwendet unter Berücksichtigung anomaler Dispersion.

## DISKUSSION

Die von Light *et al.*<sup>1</sup> durchgeführte Röntgenstrukturanalyse von Tris(dimethyldithiocarbamato)phosphan ergab, daß die Dithiocarbamatliganden schwach zweizählig gebunden sind, wobei die drei koordinierenden S-Atome einen mittleren Abstand von 2.97 Å und die drei kovalent gebundenen S-Atome einen mittleren Abstand von 2.18 Å vom zentralen P-Atom haben. Letztere bilden mit dem P-Atom S—P—S-Winkel von ca. 90°. Die Dreiecksflächen, die von den kovalent gebundenen bzw. den koordinierenden S-Atomen gebildet werden, sind nahezu parallel zueinander und um 45° gegeneinander verdreht. Die Struktur eines diskreten Moleküls kann also als "verzerrt oktaedrisch" oder "verzerrt trigonal antiprismatisch" beschrieben werden. Das P-Atom liegt im Schnittpunkt der drei Ebenen, die durch die beiden S-Atome, das N-Atom und die drei C-Atome eines jeden Liganden gebildet werden. Diese  $\text{S}_2\text{CNC}_2$ -Fragmente sind auch bei den im Folgenden angeführten Verbindungen mit guter Näherung planar.

Die Bindungsabstände in Bis(diethyldithiocarbamato)phenylphosphan sind in den angegebenen Fehlergrenzen mit denen von Tris(dimethyldithiocarbamato)phosphan identisch. Ebenso verhält es sich mit den Bißwinkeln der Liganden, die für  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$  118.9(2)° bzw. 120.3(3)° und für  $\text{P}(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2)_3$  zwischen 119.2(5)° und 120.7(5)° betragen. Dasselbe gilt für die P—S—C-Winkel der an das P-Atom kovalent gebundenen S-Atome: 95.1(1)°

TABELLE II

Auswahl interatomarer Abstände [Å] in  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$  im Vergleich zu  $\text{P}(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2)_3$ <sup>1</sup>

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$		$\text{P}(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2)_3$	
P—S1	2.182(2)	P—S3	2.183(1)	2.162–2.202
P—S2	2.879(2)	P—S4	2.959(1)	2.873–3.016
C1—S1	1.775(4)	C2—S3	1.778(4)	1.752–1.776
C1—S2	1.677(4)	C2—S4	1.662(5)	1.651–1.676
C1—N1	1.328(5)	C2—N2	1.343(5)	1.32–1.34
N1—C3	1.482(6)	N2—C7	1.470(6)	1.42–1.48
N1—C5	1.476(5)	N2—C9	1.470(6)	1.42–1.48
C3—C4	1.526(7)	C7—C8	1.558(11)	
C5—C6	1.516(7)	C9—C10	1.474(11)	
		P—C11	1.838(5)	
S1 ... S2	2.973(2)	S3 ... S4	2.984(2)	2.960–2.977
	S1 ... S3	3.004(2)		3.067–3.138

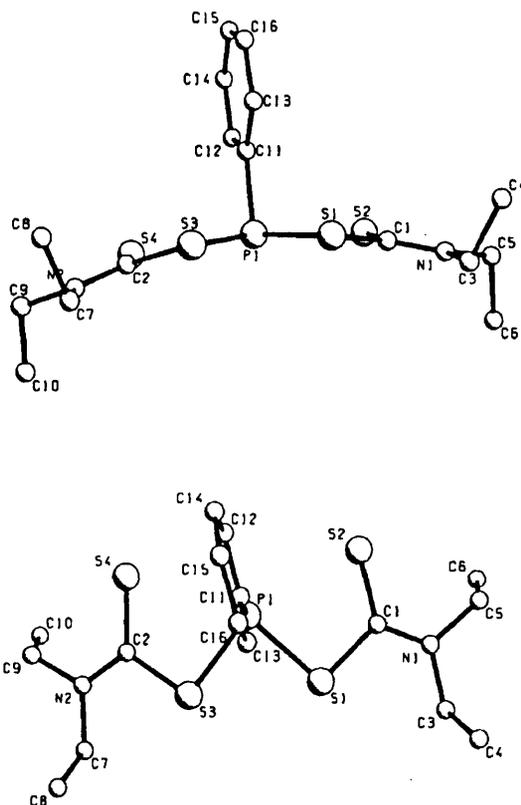


ABBILDUNG 1 Molekulare Geometrie und Numerierungsschema der Atome in der Kristallstruktur von  $C_6H_5P(S_2CN(C_2H_5)_2)_2$ . Die beiden verschiedenen Ansichten ergeben sich bei der Drehung der Blickrichtung um  $90^\circ$ .

bzw.  $95.9(2)^\circ$  für  $C_6H_5P(S_2CN(C_2H_5)_2)_2$  und  $95.2(3)^\circ$  bis  $98.6(3)^\circ$  für  $P(S_2CN(CH_3)_2)_3$ . Lediglich der Winkel zwischen den beiden kovalenten P—S-Bindungen, S1—P—S3, ist mit  $87.0(1)^\circ$  etwas kleiner als die entsprechenden Winkel in  $P(S_2CN(CH_3)_2)_3$  mit  $89.3(1)^\circ$  bis  $91.4(1)^\circ$ . Dementsprechend klein ist der nichtbindende S1  $\cdots$  S3-Abstand mit  $3.004 \text{ \AA}$ .

Eine Berechnung der besten Ebenen  $S_2CNC_2$  zeigt, daß die Liganden bis auf  $0.02 \text{ \AA}$  planar sind und zueinander im Winkel von  $150.16^\circ$  stehen. Das zentrale P-Atom ist um  $0.16 \text{ \AA}$  aus der Ebene der 4 nächsten S-Atome herausgerückt. Das P-Atom befindet sich auch nicht in der Schnittlinie der beiden Ligandenebenen, wie dies bei  $P(S_2CN(CH_3)_2)_3$  der Fall ist (Abweichung des P-Atoms von der jeweils besten  $PS_2CNC_2$ -Ebene  $0.01 \text{ \AA}$  bis  $0.11 \text{ \AA}$ ), sondern um  $0.35 \text{ \AA}$  bzw.  $0.47 \text{ \AA}$  unterhalb der jeweiligen Ebene.

Die Struktur von  $RE(S_2CN(C_2H_5)_2)_2$  mit  $E = P$  ermöglicht einen interessanten Vergleich mit den bisher bekannten Abkömmlingen der schwereren Homologen mit  $E = As, Sb$  und  $Bi$  bezüglich a) der intramolekularen kovalenten und koordinativen Bindungsabstände und b) der intermolekularen Paarbildung.

TABELLE III  
Auswahl interatomarer Winkel [°] in den Verbindungen  
 $RE(S_2CN(C_2H_5)_2)_2$

Zentralatom E	P	As <sup>3</sup>	Sb <sup>4</sup>	Bi <sup>5*</sup>
S1—E—S2	70.4(0)	69.1	65.3	63.4
S3—E—S4	69.1(0)	67.8	64.5	62.9
S1—E—S3	87.0(1)	84.6	78.8	77.9
S2—E—S4	132.5(1)	137.8	151.4	154.9
C11—E—S1	101.1(1)	97.9	94.7	94.6
C11—E—S3	100.2(1)	98.5	92.0	91.0
C11—E—S2	88.9(1)	89.3	87.0	82.5
C11—E—S4	90.2(1)	90.9	88.0	88.4
E—S1—C1	95.1(1)	93		
E—S3—C2	95.9(2)	94		
E—S2—C1	74.9(1)	78		
E—S4—C2	73.5(2)	78		
S1—C1—S2	118.9(2)	118		
S3—C2—S4	120.3(3)	119		

\* Mittelwerte

TABELLE IV  
Vergleich analoger Verbindungen  $RE(S_2CN(C_2H_5)_2)_2$

Rest R	Zentral- atom E	Abstand [Å]		Bindungsstärke n nach Lit. 16 (Mittelwert)	intermolekularer Abstand [Å] E...S
		kovalenter E—S	koordinativer E...S		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	P	2.18	2.88	0.06	5.50
		2.18	2.95		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	As	2.33	2.91	0.12	4.10
		2.32	2.84		
CH <sub>3</sub>	Sb	2.55	2.96	0.23	3.85
		2.54	2.90		
CH <sub>3</sub>	Bi	2.70	2.98	0.36	3.27
		2.70	2.96		

a) Während die Längen der kovalenten Bindungen Schwefel-Zentralatom E sich in der Reihe E = P, As, Sb, Bi erwartungsgemäß vergrößern, ändern sich die der koordinativen intramolekularen Bindungen (die für die Beurteilung der "Zähigkeit" der Liganden relevant sind) nur geringfügig innerhalb der Gruppe, d.h. die Liganden binden um so stärker einzähnig, je leichter das Zentralatom ist. In der Struktur von  $C_6H_5P(S_2CN(C_2H_5)_2)_2$  setzt sich also die kontinuierliche Abnahme der Bindungsstärke der koordinativen E—S-Bindung fort, was nach Pauling<sup>16</sup> auch quantitativ formuliert werden kann. In Tab. IV sind diese Bindungsstärken unter der Annahme einer kovalenten E—S-Bindungsstärke im Molekül von  $n = 1$  angegeben.

b) Zur intermolekularen Paarbildung im festen Zustand neigen nur die Verbindungen mit schwerem Zentralatom.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Versuche wurden in ausgeheizten Apparaturen unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit einem Varian T60 (60 MHz, int. Standard TMS) bei ca. 30°C

TABELLE V  
<sup>1</sup>H-NMR-Signale<sup>a</sup> der Verbindungen 1–5

Resonanzsignal (Multiplizität <sup>b</sup> )	Verbindung										
	1a	1b	1c	2a	2b	2c	3a	3b	4	5a	5b <sup>c</sup>
CH <sub>3</sub> —P (d)	1.92 (12)	2.02 (11.5)	2.01 (10.6)	—	—	—	—	—	—	1.95 (11.6)	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —P (m)	—	—	—	—	—	—	7.32–7.95	7.27–8.03	7.30–7.90	—	7.24–7.6
o—H (m)	—	—	—	7.90–8.22	7.99–8.31	8.01–8.31	—	—	—	—	—
m-, p-H (m)	—	—	—	7.33–7.63	7.43–7.70	7.45–7.70	—	—	—	—	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (m)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7.58	7.24–7.6
CH (m)	—	—	4.30–5.23	—	—	4.37–5.23	—	4.30–5.37	—	—	—
CH <sub>2</sub>	—	4.03 (q)	—	—	3.93 (q)	—	—	—	4.33 (s)	—	—
CH <sub>3</sub>	3.50(s)	1.32 (t)	1.46 (d)	3.52 (s)	1.28 (t)	1.46 (d)	3.52 (s)	1.49 (d)	3.52 (s)	—	—

<sup>a</sup> Chemische Verschiebung  $\delta$  in ppm; in Klammern: Kopplungskonstante in Hz; Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>.

<sup>b</sup> Es bedeuten: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett.

<sup>c</sup> In diglyme/TMS. Eine Unterscheidung zwischen den Protonen der P-Phenylgruppen und der N-Phenylgruppen wurde nicht getroffen.

Meßtemperatur aufgenommen. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (36.4 MHz, ext. Standard 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) wurden mit einem Bruker WH 90 bei ca.  $30^\circ\text{C}$  Meßtemperatur angefertigt; sie sind  $^1\text{H}$ -breitbandenkoppelt. Die bei tieferem Feld als der Standard liegenden chemischen Verschiebungen besitzen positive Werte. Der C,H,N-Gehalt der Verbindungen wurde verbrennungsanalytisch bestimmt, der Schwefelgehalt nach der Methode von Schöniger ermittelt. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden durch Differential-Thermoanalyse mit einem Du Pont Mod. 990 Thermal-Analyser erhalten oder an einer Kupferblock-Apparatur (unkorr.) gemessen.

Die Kristallwasser enthaltenden Salze Natriumdihydroxy-, Natriumdiethyl- bzw. Natriumdiisopropylthiocarbamat wurden nach Delépine<sup>17</sup> hergestellt und bei  $100^\circ\text{C}$  bzw.  $70^\circ\text{C}$  im Hochvakuum wasserfrei erhalten.  $\text{Na}_2(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_2$  wurde analog zu Lit. 17 dargestellt, aus Ethanol umkristallisiert, mit Ether gewaschen und 13 h bei  $50^\circ\text{C}$  über  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Hochvakuum getrocknet. Natriumdiphenylthiocarbamat wurde nach Patenten der B. F. Goodrich Co.<sup>18</sup> synthetisiert und bei max.  $120^\circ\text{C}$  im Hochvakuum vom Kristallwasser befreit.

*Darstellung der Bis(dialkyldithiocarbamato)phosphane 1a-c und 2a-c.* Zu einer Suspension von 2.2 Moläquivalenten des Natriumdithiocarbamats in Benzol wird unter Rühren bei Raumtemp. ein Moläquivalent des jeweiligen Phosphans, gelöst in Benzol, getropft. Nach beendeter Zugabe wird 1 h bei Raumtemp. gerührt. Der schwach gelbe Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Den Rückstand versetzt man mit Benzol (bei 1a, 2b, 2c) bzw. Dichlormethan (2a) bis alles gelöst ist und fällt die Produkte mit Petrolether 30/50 aus. 1c wurde aus Benzol umkristallisiert und 1b fiel ohne weitere Reinigung analysenrein an.

TABELLE VI

Analytische Daten der dargestellten Verbindungen

Verbindung	Summenformel (Molmasse)	Ausb. [%]	Schmp. Zersp.	$^{31}\text{P}$ -NMR- Signal <sup>a</sup>	Elementaranalysen				
					C	H	N	S	
1a	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_2\text{PS}_4$ (286.4)	84	$98^\circ$ <sup>b</sup>	-6.2 (18) <sup>c</sup>					
1b	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{PS}_4$ (342.6)	88.5	$92^\circ$ <sup>d</sup>	-9.7 (-16)					
1c	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{PS}_4$ (398.6)	57	$163^\circ$ $170^\circ$	-19.6	Ber. Gef.	45.19 45.52	7.84 8.14	7.03 7.21	32.17 32.75
2a	$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{PS}_4$ (348.5)	59	$169.5^\circ$ $170.5^\circ$ <sup>e</sup>	-8.1 (-8)					
2b	$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{PS}_4$ (404.6)	83	$110^\circ$ <sup>f</sup>	-9.8 (-14)					
2c	$\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{PS}_4$ (460.7)	79	$147^\circ$ $155^\circ$	-16.3	Ber. Gef.	52.14 51.77	7.22 7.24	6.08 6.02	27.84 27.80
3a	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{NPS}_2$ (305.4)	93	$127^\circ$ <sup>g</sup>	17.7					
3b	$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{NPS}_2$ (361.5)	73	$122^\circ$ $132^\circ$	10.7	Ber. Gef.	63.13 62.94	6.69 6.82	3.87 3.87	17.74 18.32
4	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_4$ (608.8)	quant.	$82^\circ$	18.5	Ber. Gef.	59.19 58.84	4.97 5.20	4.60 4.37	21.07 21.07
5a	$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{PS}_4$ (534.7)	98	$87^\circ$	-2.4	Ber. Gef.	60.65 61.13	4.34 4.56	5.24 5.28	23.99 24.10
5b	$\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{PS}_4$ (596.8)	62.5	$101^\circ$	-8.5 <sup>h</sup>	Ber. Gef.	64.40 65.98	4.22 4.53	4.69 4.44	21.49 20.08

<sup>a</sup> Chemische Verschiebung  $\delta$  in ppm; Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ .

<sup>b</sup> Lit.:  $97\text{--}98^\circ\text{C}$ <sup>7</sup>,  $99\text{--}101^\circ\text{C}$ <sup>10</sup>.

<sup>c</sup> In Klammern: Werte nach Lit. 10 (ohne Angabe von Aufnahmebedingungen).

<sup>d</sup> Lit. 10:  $88\text{--}90^\circ\text{C}$ .

<sup>e</sup> An einer Kupferblock-Apparatur gemessen (teilweise Zers.); Lit. 8, 10:  $169\text{--}170^\circ\text{C}$ .

<sup>f</sup> Lit. 10:  $112\text{--}113^\circ\text{C}$ .

<sup>g</sup> Lit. 9:  $124\text{--}125^\circ\text{C}$ .

<sup>h</sup> In diglyme/ $\text{C}_6\text{D}_6$ .

*Darstellung der Mono(dialkyldithiocarbamato)phosphane 3a,b.* Unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen wird mit 1.1 Moläquivalenten des Natriumdithiocarbamats gearbeitet. **3b** wird aus benzolischer Lösung mit Petrolether 30/50 ausgefällt. **3a** fiel ohne weitere Reinigung analysenrein an.

*Darstellung von 1,2-Ethandiybis(methyldithiocarbamato)bis(diphenylphosphan) 4.* Zu einer Suspension von Dinatrium-1,2-ethandiybis(methyldithiocarbamat) (4.6 mmol) in 20 ml Dichlormethan wird unter Rühren bei Raumtemp. Chlordiphenylphosphan (8.3 mmol), gelöst in 30 ml Dichlormethan, getropft. Nach beendeter Zugabe (10 min) wird die Suspension 2 h bei Raumtemp. gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, wobei **4** analysenrein anfällt.

*Darstellung der Bis(diphenyldithiocarbamato)phosphane 5a,b.* Zu der gelben Suspension von 4.1 g (15 mmol) (**5a**) bzw. 5.1 g (19 mmol) (**5b**) Natriumdiphenyldithiocarbamat in 40 ml (**5a**) bzw. 50 ml (**5b**) Dichlormethan werden unter Rühren 0.95 g (8.1 mmol) Dichlormethylphosphan (**5a**) bzw. 1.6 g (9.1 mmol) Dichlorphenylphosphan (**5b**), gelöst in ca. 25 ml Dichlormethan, getropft. Nach beendeter Zugabe (10 min) wird die gelbe Suspension 1 h bei Raumtemp. gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert.

**5a:** Das Filtrat wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand zweimal in Dichlormethan gelöst und mit Petrolether wieder ausgefällt. Das resultierende Kristallpulver ist hellgelb.

**5b:** Bei  $-30^{\circ}\text{C}$  fällt aus dem Filtrat ein hellgelbes Produkt aus, das mit insgesamt 20 ml Dichlormethan und 10 ml Benzol gewaschen und i. Vak. getrocknet wird.

#### LITERATUR

1. R. W. Light, L. D. Hutchins, R. T. Paine und C. F. Campana, *Inorg. Chem.* **19**, 3597 (1980).
2. D. S. Yufit, Yu. T. Struchkov, M. A. Pudovik, L. K. Kibardina, I. A. Aleksandrova, V. K. Khairullin und A. N. Pudovik, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **255**, 1190 (1980).
3. R. Bally, *Acta Crystallogr.* **23**, 295 (1967).
4. M. Wieber, D. Wirth, J. Metter und Ch. Burschka, *Z. anorg. allg. Chem.* **520**, 65 (1985).
5. Ch. Burschka und M. Wieber, *Z. Naturforsch.* **34b**, 1037 (1979).
6. A. Michaelis, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **31**, 1037 (1898).
7. G. Oertel, H. Malz und H. Holschmidt, *Chem. Ber.* **97**, 891 (1964).
8. R. H. Cragg und M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 82.
9. K. A. Jensen und O. Dahl, *Acta Chem. Scand.* **24**, 1179 (1970).
10. V. K. Khairullin, I. A. Aleksandrova, N. P. Safina, M. A. Pudovik, Yu. T. Struchkov, D. S. Yufit und A. N. Pudovik, *Vysokomol. Soedin. A* **25**, 18 (1983).
11. H.-J. Vetter und H. Nöth, *Chem. Ber.* **96**, 1308 (1963).
12. F. A. Bakhtiyarova, M. M. Makhamatkhanov und N. Kh. Maksudov, *Uzb. Khim. Zh.* **1982**, 59.
13. H. L. M. van Gaal, J. W. Diesveld, F. W. Pijpers und J. G. M. van der Linden, *Inorg. Chem.* **18**, 3251 (1979).
14. F. Bonati und R. Ugo, *J. Organomet. Chem.* **10**, 257 (1967).
15. R. Kellner, G. St. Nikolov und N. Trendafilova, *Inorg. Chim. Acta* **84**, 233 (1984).
16. L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 542 (1947).
17. M. Delépine, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **3**, 641 (1908).
18. B. F. Goodrich Co., Erf. W. L. Semon, US-Pat. 2 046 884 (1935) [*Chem. Zentralblatt* **1936 II**, 3195]; Erf. P. C. Jones, US-Pat. 2 046 875, 2 046 876 (1935) [*Chem. Zentralblatt* **1936 II**, 3194].