

Acyl- und Alkylidenphosphane. X [1]

Synthese des Phenyl-bis(trimethylsilylsulfano)methylidenphosphans

Von G. BECKER, G. GRESSER und W. UHL

Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität

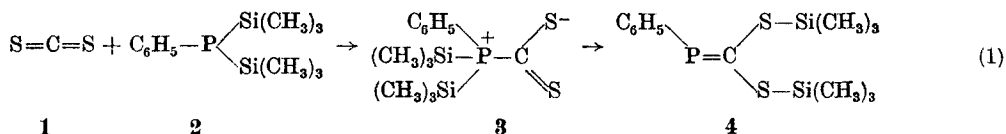
Inhaltsübersicht. Kohlenstoffdisulfid **1** reagiert mit Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan **2** zum kristallinen Phenyl-bis(trimethylsilylsulfano)methylidenphosphan **4**. Eine kurzzeitig auftretende Rotfärbung der Lösung weist auf die Bildung des instabilen 1:1 Adduktes **3** hin. Die NMR-Daten von **4** werden diskutiert und mit den Werten aus ähnlichen Verbindungen verglichen.

Acyl and Alkylidene Phosphines. X. Synthesis of Phenyl-bis(trimethylsilylsulfano)-methylidene Phosphine

Abstract. Carbon disulfide **1** reacts with phenylbis(trimethylsilyl)phosphine **2** to form crystalline phenyl-bis(trimethylsilylsulfano)methylidene phosphine **4**. A red colour of the solution indicates the intermediate formation of the unstable 1:1 adduct **3**. The NMR-data of **4** are discussed and compared with those of similar compounds.

Tertiäre Phosphane bilden mit Kohlenstoffdisulfid **1** intensiv rote 1:1 Addukte, deren Struktur lange Zeit umstritten war [2—4]. Erst eine Röntgenstrukturanalyse [5] am Derivat des Triäthylphosphans bestätigte die bereits 1937 von JENSEN [6] geäußerte Vermutung, daß ein Phosphoniumdithioformiat vorliegt. Eine Adduktbildung bleibt aus, wenn wie in Acyl- [7] sowie den von uns untersuchten 1-(Trimethylsilyloxy)alkyliden- [8] oder Polyarylcyclopolyposphanen [4] die Nucleophilie des Phosphoratoms herabgesetzt ist.

Über Reaktionen von **1** mit metallorganischen Verbindungen, die eine reaktive IVb—Vb Element-Element-Bindung enthalten, wurde bisher kaum berichtet [9—11]; nach SCHUMANN und Mitarb. [10] sowie ABEL und SABHERWAL [11] bilden sich mit Triphenylstannyl- bzw. Trimethylsilyldiphenylphosphan die Insertionsverbindungen.



¹⁾ Vorgetragen am 18. Sept. 1979 auf der „International Conference on Phosphorus Chemistry '79“ in Halle (Saale).

Wie wir am Beispiel der Phenylverbindung zeigen konnten, sind aus Kohlenstoffdisulfid **1** und Bis(trimethylsilyl)phosphanen **2** über die Zwischenstufe der thermisch sehr instabilen Addukte **3** Bis(trimethylsilylsulfano)methylidenphosphane **4** zugänglich (1).

Eine Publikation über analoge Reaktionen an Carbodiimiden wurde kürzlich von ISSLEIB [12] angekündigt.

Versetzt man eine Lösung von **2** im polaren 1,2-Dimethoxyäthan langsam unter Rühren mit der stöchiometrischen Menge **1**, so beobachtet man eine leichte Erwärmung sowie intensive Rotfärbung des Ansatzes. Da die Kohlenstoffdisulfid-Trialkylphosphan-Addukte die gleiche Farbe aufweisen, muß **3** entstanden sein. Die Verbindung ist jedoch sehr instabil und zersetzt sich bei 20°C innerhalb weniger Minuten. Aber auch ihre etwas größere Beständigkeit in Cyclopentan reicht nicht aus, um sie ¹H- oder ³¹P-NMR-spektroskopisch zu charakterisieren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum isoliert man **4** in Form von licht-, hydrolyse- und oxydationsempfindlichen, übel riechenden, gelben Kristallen, die

Tabelle 1 Charakteristische NMR-Daten einiger Alkylidenphosphane

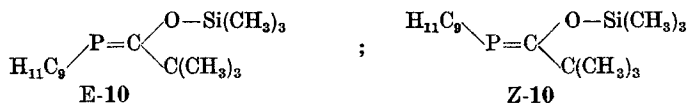
		$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{13}\text{C}$	$^1\text{J}_{\text{P}-\text{C}}$	Lit.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-P}=\text{C}\begin{matrix} \text{S-Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{S-Si}(\text{CH}_3)_3 \end{matrix}$	4	262,0 ppm	178,0 ppm	71,0 Hz	
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-P}=\text{C}\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	5	233,1 ppm	193,4 ppm	43,5 Hz	[14]
$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}=\text{N} \\ \\ \text{P} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \begin{matrix} \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	6 (anti)	225,0 ppm	193,0 ppm	47,0 Hz	[12]
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-O} \begin{matrix} \\ \text{C} \\ \\ \text{P} \end{matrix} \begin{matrix} \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	7	164,0 ppm	205,3 ppm	78,9 Hz	[16]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-P}=\text{C}\begin{matrix} \text{O-Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{matrix}$	8	135,0 ppm ^{a)}	216,0 ppm	74,0 Hz	[17]
$\begin{matrix} \text{H}_5\text{C}_6 \\ \\ \text{C}=\text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \begin{matrix} \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	6 (syn)	144,0 ppm	205,0 ppm	50,0 Hz	[12]
$\begin{matrix} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	9	70,4 ppm	187,5 ppm	48,0 Hz	[1]

^{a)} Die $\delta^{31}\text{P}$ -Werte der E/Z-isomeren 1-(Trimethylsiloxy)alkylidenphosphane unterscheiden sich um nur wenige ppm [15].

aus Cyclopentan umkristallisiert werden. Bemerkenswerter Weise erhöht ein Überschuß an **1** die Ausbeute; schnellen und vollständigen Umsatz erzielt man bei einem Verhältnis von **2** zu **1** wie 1:1,4.

4 wurde elementaranalytisch sowie über das kryoskopisch in Benzol bestimmte Molekulargewicht charakterisiert; das Massenspektrum zeigt die Molekülmasse und zu erwartende Bruchstücke. Eine inzwischen durchgeführte Röntgenstrukturanalyse bestätigt die Konstitution [13]. Im ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man die für die Atome der $\text{P}=\text{C}$ Gruppe typische Tieffeldverschiebung (Tab.1). Nach BICKELHAUPT und Mitarb. [14] verschieben sich die ^{31}P -NMR-Signale zu höherem Feld, wenn die Wechselwirkung zwischen dem $(3p-2p)\pi$ -System des Alkylidenphosphans und einem freien Elektronenpaar am Substituenten zunimmt. Danach tritt im Phenyl-bis(trimethylsilylsulfano)-methyliden-**4** und Diphenylmethyliden-mesitylphosphan **5** (Tab.1) nur eine schwache, im Dimethylaminomethyliden-phenylphosphan **9** eine starke Konjugation auf. Die NMR-spektroskopisch nachweisbare, gehinderte Rotation der Dimethylamino-gruppe in **9** steht mit dieser Auffassung in Einklang [1]. Bei den von ISSLEIB und Mitarb. synthetisierten anti-isomeren (*Z*-isomeren) Phosphaamidinen **6** [12] vermuten wir, daß infolge sterischer Wechselwirkungen zwischen den Substituenten an Phosphor- und Stickstoffatom eine Konjugation des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit dem $(3p-2p)\pi$ -System nicht mehr eintritt, so daß die ^{31}P -NMR-Resonanz zu sehr tiefem Feld verschoben ist.

Im Trimethylsilylbereich des ^1H -NMR-Spektrums beobachtet man zwei Signale gleicher Intensität, wobei nur die Tieffeldresonanz bei $\delta = 0,48$ ppm zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstanten von $^5J_{\text{P-H}} = 0,7$ Hz aufgespalten ist. Da ein ähnlicher Wert auch beim *E*-Isomeren des Mesityl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsilyloxy)propyliden]phosphans **E-10**, nicht aber beim *Z*-Isomeren **Z-10** [15] auftritt, rührt diese Resonanz von der *E*-ständigen Trimethylsilylsulfanogruppe her.



Bei der Zuordnung der ^{13}C - und ^{29}Si -Resonanzen ließen wir uns von der an 1-(Trimethylsilyloxy)alkylidenphosphanen gewonnenen Erfahrung [15] leiten, daß die größeren Kopplungskonstanten zwischen dem Phosphor und den Atomen der *E*-ständigen Gruppe, die mit dem freien Elektronenpaar am Phosphoratom auf der gleichen Seite der $\text{P}=\text{C}$ -Bindung steht, auftreten. Die zugehörigen Resonanzen sind meistens zu tieferem Feld verschoben.

Experimenteller Teil

Darstellung. Eine Lösung von 6,3 g (24,7 mmol) Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan **2** [18] in 10 ml 1,2-Dimethoxyäthan wird bei Raumtemperatur in einem Rundkolben mit seitlich angesetztem Hahn unter Reinstargon langsam mit 2,65 g (34,8 mmol; Molverhältnis 1:1,41) Kohlenstoffdisulfid **1** unter Rühren versetzt. Um den Ansatz vor Lichteinfall zu schützen, ist der Kolben mit Aluminiumfolie unwickelt. Die anfänglich auftretende rote Farbe hellt sich schnell auf; nach einer halben

Stunde bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Reaktionspartner bei -20°C im Vakuum von der nun orange farbigen Lösung abdestilliert. Es bleiben Kristalle zurück, die aus Cyclopentan ($20^{\circ}/-34^{\circ}\text{C}$) umkristallisiert werden. Ausbeute an **4**: 6,7 g (20,3 mmol); 82%. Schmp.: 47°C (im abgeschmolzenen Röhrchen).

Charakterisierung. Elementaranalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{P}_2\text{S}_2\text{Si}_2$, P: ber. 9,4 (gef. 8,9); S: 19,4 (19,7); Si: 17,0 (16,6)%. Molekulargewicht (kryoskopisch in Benzol): ber. 330,61; gem. 315.

Charakteristische Massen aus dem Massenspektrum: Beschleunigungsspannung 8 kV; Ionisierungsenergie 70 eV; Direkteinlaß (50°C); Quelltemperatur 130°C .

$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{P}^{32}\text{S}_2^{28}\text{Si}_2$	M^+	gem. 330,05083	ber. 330,05174	31%
$\text{C}_{12}^{13}\text{CH}_3\text{P}^{32}\text{S}_2^{28}\text{Si}_2$		gem. 331,05307	ber. 331,05509	8%
$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{P}^{32}\text{S}_2^{28}\text{Si}^{29}\text{Si}$			ber. 331,05131	
$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{P}^{32}\text{S}^{28}\text{Si}_2$	M^+-CS	gem. 286,08003	ber. 286,07966	6%
$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{P}^{28}\text{Si}_2$	M^+-CS_2	gem. 254,10745	ber. 254,10759	8%
$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{P}^{32}\text{S}_2^{28}\text{Si}_2$	$\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_7$	gem. 238,99761	ber. 239,08412	3%
$\text{C}_7\text{H}_{19}^{32}\text{S}_2^{28}\text{Si}_2$	$\text{M}^+-\text{PC}_6\text{H}_4$	gem. 223,04673	ber. 223,04667	6%
$\text{C}_5\text{H}_{15}^{32}\text{S}^{28}\text{Si}_2$		gem. 163,04345	ber. 163,04330	22%
$\text{C}_7\text{H}_5\text{P}^{32}\text{S}$		gem. 151,98507	ber. 151,98496	100%
$\text{C}_4\text{H}_9^{32}\text{S}^{28}\text{Si}$		gem. 117,01954	ber. 117,01942	61%

NMR-Spektren: δ -Werte positiv zu tieferem Feld, Cyclopentanlösung.

^1H . Int. Standard TMS. $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$: $\delta = 0,33$ ppm, $^5\text{J}_{\text{P}-\text{H}} < 0,3$ Hz (Z); $\delta = 0,48$ ppm, $^5\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 0,7$ Hz (E); C_6H_5 : $\delta = 7,36$ ppm (Mitte des Multipletts).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$. Ext. Standard TMS; Meßtemp. 10°C ; Meßfrequenz 22,6 MHz. $\text{P}=\text{C}$: $\delta = 178,0$ ppm, $^1\text{J}_{\text{P}-\text{C}} = 71,0$ Hz. C_6H_5 : $\delta = 143,5$ ppm, $^1\text{J}_{\text{P}-\text{C}} = 50,0$ Hz; $\delta = 133,0$, $^2\text{J}_{\text{P}-\text{C}} = 10,5$ Hz; $\delta = 128,5$ ppm; $\delta = 128,0$ ppm, $^3\text{J}_{\text{P}-\text{C}} = 4,5$ Hz. $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$: $\delta = 2,5$ ppm, $^4\text{J}_{\text{P}-\text{C}} < 1,0$ Hz (Z); $\delta = 1,2$ ppm, $^4\text{J}_{\text{P}-\text{C}} = 4,7$ Hz.

^{31}P . Ext. Standard 85%ige H_3PO_4 . $\delta = 262,0$ ppm.

$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$. Ext. Standard OMCT ($\delta = 0,0$ ppm); Meßtemp. 10°C . $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$: $\delta = 35,5$ ppm, $^3\text{J}_{\text{P}-\text{Si}} = 2,5$ Hz (Z); $\delta = 37,5$ ppm, $^3\text{J}_{\text{P}-\text{Si}} = 10,0$ Hz (E).

Wegen der großen Empfindlichkeit von **4** haben wir auf die Aufnahme eines IR-Spektrums verzichtet.

Wir danken Herrn Prof. Dr. G. FRITZ für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn H. DOMNICK für die Aufnahme der NMR-Spektren. Unser Dank gilt weiterhin der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln sowie dem Fonds der Chemie, Frankfurt a. M. Die Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, und die Hans-Heinrich-Hütte, Langelsheim, unterstützten uns durch Chemikalienspenden.

Literatur

- [1] IX. Mitteilung: G. BECKER u. O. MUNDT, Z. anorg. allg. Chem. **462**, 130 (1980).
- [2] A. W. HOFMANN, Liebigs Ann. Chem., Suppl. **1**, 59 (1861); V. MEYER u. P. JACOBSON, Lehrbuch der org. Chemie, 2. Aufl., Leipzig 1907; A. HANTZSCH u. H. HIBBERT, Ber. Deut. Chem. Ges. **40**, 1508 (1907).
- [3] K. ISSLEIB u. A. BRACK, Z. anorg. allg. Chem. **277**, 271 (1954).
- [4] L. MAIER in G. M. KOSOLAPOFF u. L. MAIER (Hrsg.): Organic Phosphorus Compounds, Vol. 1, Wiley-Interscience, Inc., New York 1972.
- [5] TH. N. MARGULIS u. D. H. TEMPLETON, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 995 (1961).
- [6] K. A. JENSEN, J. prakt. Chem. **148**, 101 (1937).
- [7] K. ISSLEIB u. E. PRIEBE, Chem. Ber. **92**, 3183 (1959).
- [8] G. BECKER u. O. MUNDT, Z. anorg. allg. Chem. **443**, 53 (1978) und frühere Arbeiten.
- [9] H. BREEDERVELD, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **79**, 1126 (1960); K. ITOH, I. K. LEE, I. MATSUDA S. SAKAI u. Y. ISHII, Tetrahedron Lett. **1967**, 2667.

- [10] H. SCHUMANN, P. JUTZI u. M. SCHMIDT, *Angew. Chem.* **77**, 812 (1965); H. SCHUMANN u. P. JUTZI, *Chem. Ber.* **101**, 24 (1968).
- [11] E. W. ABEL u. I. H. SABHERWAL, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1105; U. KUNZE u. A. ANTONIADIS, *Z. anorg. allg. Chem.* **456**, 155 (1979); s. auch: J. SATGÉ u. C. COURET, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **264**, 2169 (1967).
- [12] K. ISSLEIB, H. SCHMIDT u. H. MEYER, *J. Organomet. Chem.* **160**, 47 (1978).
- [13] G. BECKER, G. GRESSER u. O. MUNDT, unveröffentlicht.
- [14] TH. C. KLEBACH, R. LOURENS u. F. BICKELHAUPT, *J. Amer. Chem. Soc.* **100**, 4886 (1978).
- [15] G. BECKER, O. MUNDT u. W. UHL, unveröffentlicht.
- [16] R. APPEL u. V. BÄRTH, *Angew. Chem.* **91**, 497 (1979).
- [17] G. BECKER, *Z. anorg. allg. Chem.* **423**, 242 (1976).
- [18] G. BECKER, O. MUNDT, M. RÖSSLER u. E. SCHNEIDER, *Z. anorg. allg. Chem.* **443**, 42 (1978).

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Juli 1979.

Ansehr. d. Verf.: Prof. Dr. GERD BECKER, Stud. Ref. GUDRUN GRESSER und
Dipl.-Chem. WERNER UHL, Fachber. Chemie d. Univ.,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg