

Alfred Schmidpeter, Heinz Brecht und Helmut Groeger

Über Phosphazene, VIII¹⁾

³¹P-Resonanz und Bindungsverhältnisse in Imido-thiophosphinaten

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 6. April 1967)

Die chemische Verschiebung des NMR-Signals des schwefelverbundenen Phosphors in den Anionen $\text{Ph}_2\text{P(S)}-\text{N}=\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{Ph}_2\text{PS}^-$, Ph_2PO^- , $(\text{CH}_3)_2\text{NCS}^-$) ändert sich mit der Protonierung, Methylierung und Dimethylierung des Systems in charakteristischer Weise. Die Abschirmungsveränderungen werden im Sinne einer Konkurrenz der beiden Molekülhälften um die Elektronen des Imid-Stickstoffs interpretiert. Thioureido-thiophosphinate ermöglichen diesbezüglich einen Vergleich zwischen Kohlenstoff und Phosphor.

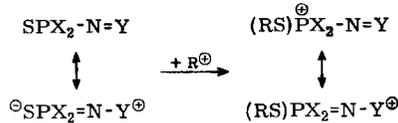
Wird in einer Verbindung des vierfach koordinierten Phosphors ein freies Elektronenpaar eines Liganden durch einen Akzeptor beansprucht, so ist eine Verringerung der diamagnetischen Abschirmung des Phosphors zu erwarten. Ein Beispiel einer solchen Beanspruchung liegt in der Alkylierung eines Phosphinsulfids X_3PS zum Mercaptophosphonium-Ion $\text{X}_3\text{P(SR)}^+$ vor. Sie sollte dementsprechend mit einer Verschiebung des ³¹P-Resonanzsignals zu niedrigeren Feldstärken einhergehen. Tatsächlich beobachtet man auch eine negative Verschiebung, solange X Alkyl- oder Arylreste sind. Werden diese jedoch teilweise oder ganz durch Aminogruppen ersetzt, so tritt der gegenteilige Effekt ein: Die Alkylierung des Schwefels bewirkt hier eine positive Verschiebung des ³¹P-Signals, und zwar eine um so stärkere, je größer die Anzahl der Aminofunktionen ist²⁾. Diese Kompensation bzw. Überkompensation des Abschirmungsverlustes ist auf eine Verstärkung der P–N-Bindung unter Inanspruchnahme des freien Elektronenpaares der Aminogruppe zurückzuführen. Über das diesbezügliche Verhalten anderer Substituenten sind weitere Untersuchungen im Gange. Sie erstrecken sich auch auf Phosphinoxide, doch sind die Verhältnisse bei Phosphinsulfiden regelmäßig besser überschaubar. Das rührt daher, daß der Thion-Schwefel einen erheblich geringeren Abschirmungsbeitrag leistet als der Oxo-Sauerstoff und deshalb die Einflußnahme der anderen Substituenten stärker hervortreten läßt. Auch die folgenden Ausführungen beziehen sich deshalb auf Phosphinsulfide.

Im Hinblick auf unsere Arbeiten über Phosphazene waren für uns besonders Phosphinsulfide mit einem Substituenten $-\text{N}=\text{Y}$ interessant, der über einen Imid-Stickstoff an den Phosphor gebunden ist. Hier kann die Phosphinsulfid-Gruppierung

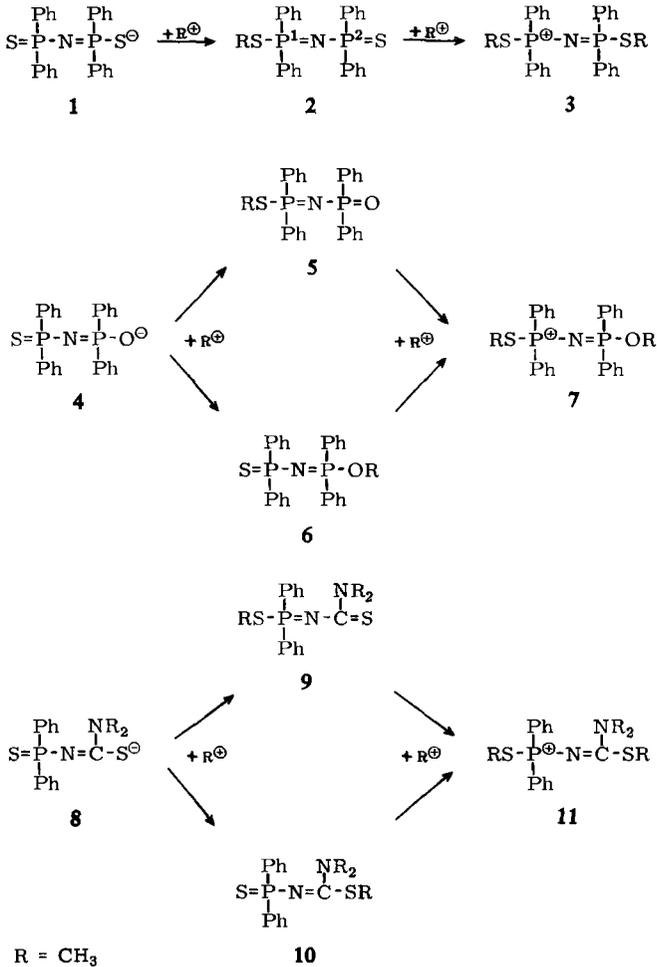
¹⁾ VII. Mitteil.: A. Schmidpeter und H. Groeger, Chem. Ber. 100, 3052 (1967), vorstehend.

²⁾ A. Schmidpeter und H. Brecht, vorgetragen auf der Westdeutschen Chemiedozenten-Tagung, Würzburg 1966; AED–AB–1966–08–8602 (AED-Conf. 1966–095–10).

unter Beteiligung einer Phosphazene-Grenzform mit dem Molekülteil Y um die verfügbaren Elektronen des Stickstoffs konkurrieren:



Es war zu erwarten, daß die Alkylierung des Phosphinsulfid-Schwefels in diese Konkurrenz verändernd eingreift und daß sich die induzierte Veränderung am ^{31}P -NMR-Signal verfolgen läßt.



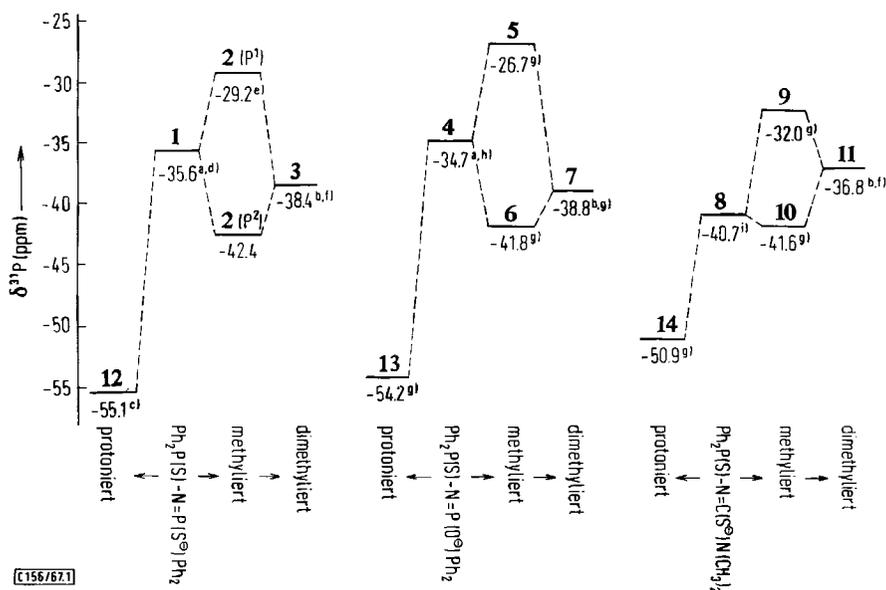
³⁾ A. Schmidpeter und H. Groeger, Z. anorg. allg. Chem. **345**, 106 (1966).

⁴⁾ A. Schmidpeter und H. Groeger, Chem. Ber., im Druck.

Das Dithio-imidodiphosphinat-Ion **1**³⁾ ($X = \text{Ph}$, $Y = \text{Ph}_2\text{PS}^-$), Thio-imido-diphosphinat-Ion **4**⁴⁾ ($X = \text{Ph}$, $Y = \text{Ph}_2\text{PO}^-$) und Thioureido-thiophosphinat-Ion **8**¹⁾ ($X = \text{Ph}$, $Y = (\text{CH}_3)_2\text{NCS}^-$) sind Systeme der geforderten Art: je ein symmetrisches und unsymmetrisches nur mit Phosphor und eines mit Phosphor und Kohlenstoff als Konkurrenten. Diese Beispiele enthalten darüber hinaus auch im Molekülteil Y eine alkylierbare Funktion und geben damit die Möglichkeit, die Konkurrenz auch von dieser Seite her zu beeinflussen.

Entsprechend den zwei alkylierbaren Funktionen liefert die Einführung einer Methylgruppe jeweils zwei Produkte: **5** und **6** bzw. **9** und **10**. Beim symmetrischen Ion **1** fallen die beiden Möglichkeiten in **2** zusammen. Durch Zweitmethylierung an der verbliebenen Funktion entsteht aus den beiden isomeren Monomethylderivaten jeweils dasselbe Dimethyl-Kation **3**, **7** bzw. **11**. Die ebenfalls mögliche *N*-Methylierung bleibt aus; die *N*-Methylderivate sind nur auf einem anderen Weg zugänglich.

In den Spektren der Verbindungen **2**, **4**, **5**, **6**, **7** (und **13**) mit zwei verschiedenen Phosphoratomen treten jeweils zwei ³¹P-Signale auf. Ihre Zuordnung gelingt auf Grund der Verschiebungsregelmäßigkeiten leicht und zweifelsfrei. Die von den angeführten Verbindungen gemessenen chemischen Verschiebungen des Phosphors der Phosphinsulfid-Gruppierung sind in der Abbild. als Diagramm zusammengestellt⁵⁾.



³¹P-Resonanz der Gruppierung Ph₂P(S)-N=Y für Y = Ph₂PS⁻, Ph₂PO⁻ und (CH₃)₂NCS⁻ und ihre Verschiebung bei der Erst- und Zweitmethylierung und der Protonierung

a) Kaliumsalz b) Hexachloroantimonat c) in Tetrahydrofuran d) in Dimethylsulfoxid e) in Benzol f) in Nitromethan g) in Methylenechlorid h) in Methanol/Glykol i) Kaliumsalz in Wasser

⁵⁾ Einige Werte aus l. c.³⁾ sind durch neuere Messungen verbessert.

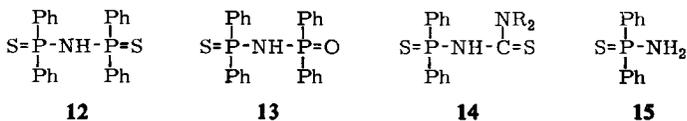
Diskussion der chemischen Verschiebungen

1. Die Signale von Phosphoratomen in formal entsprechender Umgebung liegen in gemeinsamen, gut voneinander geschiedenen Bereichen⁶⁾: in den Thiophosphinylimid-Anionen **1**, **4**, **8** bei -35 bis -41 ppm, in den PS-methylierten Derivaten **2** (P¹-Signal), **5**, **9** bei -27 bis -32 ppm, in den Y-methylierten Derivaten **2** (P²-Signal), **6**, **10** um -42 ppm, in den an beiden Funktionen methylierten Kationen **3**, **7**, **11** um -38 ppm und in den Wasserstoffverbindungen, d. h. den Imido-thiophosphinsäuren **12**, **13**, **14** bei -51 bis -55 ppm. Damit wird bekräftigt, daß die Verschiebung des ³¹P-NMR-Signals die Veränderung der Bindungsverhältnisse in dem gesteckten Rahmen verlässlich zum Ausdruck bringt und eine eingehende Diskussion sinnvoll ist.

2. Die Methylierung eines Thiophosphinylimid-Schwefels **1** → **2** (P¹), **2** (P²) → **3**, **4** → **5**, **6** → **7**, **8** → **9**, **10** → **11** bringt (ebenso wie die eines Thiophosphinsäure-amids²⁾) stets eine positive Verschiebung um 3 bis 9 ppm mit sich. Aus den IR-Spektren läßt sich eine damit verbundene Verstärkung der PN-Bindung erkennen^{1,3)}.

3. Die Methylierung der anderen Molekülhälfte **1** → **2** (P²), **4** → **6**, **8** → **10** ist dagegen stets von einer negativen, der Größe nach allerdings recht unterschiedlichen Verschiebung begleitet. Sie bringt die erwartete Konkurrenz um die Elektronen des Imid-Stickstoffs zum Ausdruck. Auch die Zweitmethylierung an dieser Stelle **2** (P¹) → **3**, **5** → **7**, **9** → **11** führt zu einer negativen, gleich abgestuften, jedoch größeren Verschiebung.

4. Die Protonierung des Anions **1** → **12**, **4** → **13**, **8** → **14** bringt in jedem Fall eine große negative Verschiebung mit sich. Sie stellt somit einen andersartigen Eingriff dar als die Methylierung. Das Proton besetzt offenbar eine Stelle, deren Belastung sich besonders empfindlich auf die Abschirmung des Phosphors auswirkt, d. h. den Imid-Stickstoff. Dementsprechend kommen damit die Signale der Imido-thiophosphinsäuren **12**, **13**, **14** in den gleichen Bereich zu liegen, wie das des Thiophosphinsäure-amids **15** (-54.0 ppm) mit ebenfalls tertiärem Stickstoff.



Schon aus den IR-Spektren war der hiermit bestätigte Schluß gezogen worden, daß die Imido-thiophosphinsäuren in der NH-Form vorliegen^{1,3)}.

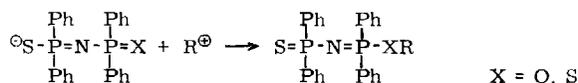
5. Die beiden Signale des Methyl-dithioimidodiphosphinats (**2**) sind gegenüber dem Anion **1** (um etwa gleiche Beträge) negativ und positiv verschoben. Mehr noch als der Abschirmungsgewinn auf der einen Seite ist der Verlust auf der anderen unmißverständlicher Ausdruck für die Konkurrenz der beiden Molekülhälften. Er zeigt, daß die Erhöhung der Abschirmung tatsächlich auf einer stärkeren Beanspruchung des Imid-Stickstoffs beruht, die sich auf der anderen Molekül-Seite folgerichtig als Schwächung bemerkbar macht. Im dimethylierten Kation **3** sind die Verschiebungen naturgemäß wieder ausgeglichen, doch wird der Wert des Anions

⁶⁾ Die Bereiche beziehen sich auf die Diphenyl-imidothiophosphinate und werden für die Alkyl-Verbindungen tiefer anzusetzen sein.

nicht mehr ganz erreicht. Die mit der zweifachen Methylierung verbundene Belastung beider Phosphoratome kann durch den Phosphazene-Stickstoff nicht voll auf kompensiert werden.

Bemerkenswerterweise ergeben die Verschiebungen des schwefelverbundenen Phosphors in den Derivaten der Monothio-imidodiphosphinsäure **4**, **5**, **6** und **7** genau das gleiche Bild⁷⁾ wie die Verschiebungen in den Dithio-imidodiphosphinsäure-Derivaten. Für seine Abschirmung ist die Art der Chalkogenfunktionen am anderen Phosphor offenbar nicht von ausschlaggebender Bedeutung. Die einzige deutlichere Abweichung tritt bei **5** im Vergleich zu **2** (P¹) auf.

6. Die durch die Methylierung eines Imido-diphosphinats hervorgerufene Abschirmungsveränderung zeigt, daß sich die Beanspruchung eines Elektronenpaares am Chalkogen über den Phosphor hinweg der Restmolekel in ähnlicher Weise mitteilt wie in einem konjugierten organischen System. Folgerichtig entspricht auch der formelmäßige Ausdruck der Verknüpfung dem einer Konjugationskette:

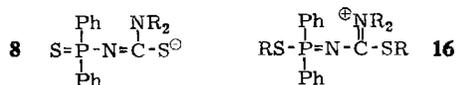


Wenngleich in diesem Sinn ein derartiges Phosphazene-System sicherlich als „konjugiert“ anzusprechen ist, sollte der Begriff hier vermieden werden. Er impliziert neben der Effektübertragung zu sehr auch das Vorliegen eines aus p-Funktionen gebildeten π -Systems.

7. Die Übereinstimmung der Abschirmungsveränderungen in den Derivaten der beiden Imido-diphosphinsäuren **12** und **13** macht den Vergleich mit einem System interessant, bei dem der konkurrierende Partner nicht ein zweites Phosphoratom, sondern Kohlenstoff ist. Ein Beispiel dafür liegt in den Thioureido-thiophosphinaten **8**, **9**, **10** und **11** vor. Das sich bietende Bild (Abbild.) ist in den Grundzügen wiederum das gleiche. Es bestätigt die Feststellung des vorstehenden Absatzes, daß sich ein Phosphor- und ein Kohlenstoff-Glied in der Effektübermittlung hier nicht offensichtlich anders verhält.

Unterschiede finden sich jedoch im Detail: Die Abschirmung im Anion **8** ist relativ niedrig. Sie wird durch die Methylierung zu **10** auch nur mehr wenig gesenkt. Damit im Einklang steht die schon auf Grund der Reaktivität getroffene Formulierung des Anions¹⁾ mit der Ladung hauptsächlich auf dem Thioharnstoff-Schwefel (**8**).

Die Methylierung des Phosphinsulfid-Schwefels bewirkt für **9** eine 2 (P¹-Signal) schon fast vergleichbare Abschirmung. Sie bringt dem Phosphor offenbar einen im Vergleich zum Anion **8** größeren Anteil an den Elektronen des verbrückenden Stickstoffs ein. Mit der Zweitmethylierung zu **11** tritt dann auch nur mehr ein relativ



kleiner Abfall ein, woran sicher auch die Grenzformel **16** ihren Anteil hat. Als markantester Unterschied gegenüber den Imido-diphosphinaten resultiert daraus, daß

⁷⁾ Die Übereinstimmung bezieht sich selbstverständlich nur auf den PS-Phosphor; die Abschirmung des PO-Phosphors verändert sich in anderer Weise.

bei den Thioureido-thiophosphinaten die Abschirmung vom Anion **8** zum Kation **11** ansteigt und nicht wie dort abfällt. Im Kation vermag der Phosphor somit erfolgreicher mit dem Kohlenstoff um die Elektronenpaare des Imid-Stickstoffs zu konkurrieren als im Anion. Die Belastung mit Methylgruppen und die Erhöhung der positiven Ladung wirkt selektiv verstärkend auf die Bindung des Phosphors (und nicht oder nicht im gleichen Maß auch auf die des Kohlenstoffs) zum Imid-Stickstoff. Die hier zum Ausdruck kommende „d-Orbital-Kontraktion“⁽⁸⁾ wird man auch in den anderen besprochenen Fällen den beobachteten Abschirmungserhöhungen zugrunde legen dürfen.

Alle Verschiebungen lassen sich zwanglos und einheitlich als Ausdruck einer wechselnd starken Phosphazene- π -Bindung interpretieren. Darin kann zugleich eine Rechtfertigung dafür gesehen werden, daß die Interpretation alle anderen wirksam werdenden Faktoren außer acht läßt. Wenn diese auch den einzelnen Wert mit bestimmen, so wird dadurch die grundsätzliche Gültigkeit der gegebenen Darstellung sicher nicht berührt.

Herrn Prof. Dr. E. Wiberg danken wir für die gewährte großzügige Unterstützung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die zur Verfügung gestellte ³¹P-NMR-Meßeinrichtung.

Beschreibung der Versuche

[*N,N,S*-Trimethyl-isothioureido]-methylmercapto-diphenyl-phosphonium-hexachloroantimonat (**11**, SbCl_6^- als Anion): 650 mg (2 mMol) eines Gemisches der beiden *S*-Methylester **9** und **10**¹⁾ der [*3,3*-Dimethyl-thioureido]-diphenylthiophosphinsäure (**14**) in 10 ccm Methylenchlorid wurden 1 Stde. mit 790 mg Trimethyloxonium-hexachloroantimonat gerührt. Aus der entstehenden klaren Lösung schieden sich nach Verdünnen mit Äther gelbe Blättchen ab. Schmp. 120–122°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{PS}_2\text{SbCl}_6$ (684.0) Ber. C 29.85 H 3.24 N 4.09 Gef. C 29.72 H 3.27 N 4.28

NMR-Spektren: Die chemischen Verschiebungen gegenüber 85proz. Phosphorsäure wurden mit einem Varian HR 100 Kernresonanz-Spektrometer gemessen und sind zu niedrigeren Feldstärken hin negativ angegeben. Wegen der unterschiedlichen Löslichkeit der untersuchten Verbindungen mußten die Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt werden. In Stichproben wurde keine störende Abhängigkeit der Signallage vom Solvens gefunden.

⁸⁾ D. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgel und L. E. Sutton, J. chem. Soc. [London] 1954, 332.