

Herbert W. Roesky und Dieter Bormann

Über die Darstellung und Reaktionen von Azido-organodithiophosphonaten und Organothiophosphonaten¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 11. August 1967)

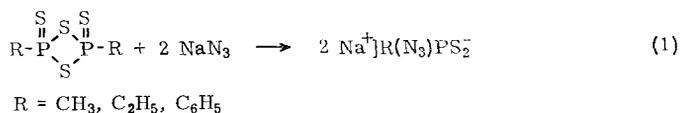
Organodithiophosphonsäureanhydride reagieren mit Natriumazid zu den Azido-organodithiophosphonaten. Mit Tetraphenylphosphonium- oder Tetraphenylarsoniumchlorid erhält man $(C_6H_5)_4Z^+]R(N_3)PS_2^-$ ($Z = P, As$; $R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$). Die Azide spalten oberhalb des Schmelzpunktes Stickstoff ab; es entstehen wahrscheinlich Azo-Verbindungen (**6**, **7**). Mit Triphenylphosphin entsteht aus $R_4P^+]C_2H_5(N_3)PS_2^-$ das Phosphinimid $R_4P^+]R_3P=N-(C_2H_5)PS_2^-$ (**8**). Mit Methan- oder Äthanphosphonsäuredichloriden reagiert Schwefelwasserstoff zu $(CH_3POS)_3$ und $(C_2H_5POS)_3$ (**9,10**). $(CH_3POS)_3$ kristallisiert in der Raumgruppe $Pbca-D_{2h}^5$. IR-, NMR- und Massenspektren werden angegeben.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Phosphor-Ionen haben wir im Anschluß an Studien über Dihalogeno-dithiophosphate²⁾ $X_2PS_2^-$, Dihalogeno-thiophosphate³⁾ $X_2P(S)O^-$ und Fluoro-organodithiophosphonate⁴⁾ $R(F)PS_2^-$ jetzt Azido-organodithiophosphonate $R(N_3)PS_2^-$ untersucht. Bei der Synthese von Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Halogeno-organothiophosphonaten $R(X)PSO^-$ entstanden trimere Organothiophosphonate $(RPSO)_3$.

Azido-organodithiophosphonate, $R(N_3)PS_2^-$

1. Darstellung

Nach Schrader⁵⁾ reagieren Organodithiophosphonsäureanhydride mit Natriumazid in Acetonitril entsprechend folgender Gleichung:



¹⁾ Phosphorverbindungen, X. Mitteil.; IX. Mitteil.: H. W. Roesky, Angew. Chem. 79, 316 (1967).

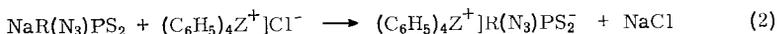
²⁾ H. W. Roesky, F. N. Tebbe und E. L. Muettterties, J. Amer. chem. Soc. 89, 1272 (1967).

³⁾ H. W. Roesky, Chem. Ber. 100, 950, 1447, 2138 (1967).

⁴⁾ H. W. Roesky, Z. Naturforsch. 22 b, 716 (1967).

⁵⁾ Farbenfabriken Bayer AG (Erf. G. Schrader), Dtsch. Bundes-Pat. 1 104 506 (1961), C. A. 56, 1482 (1962); Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. XII/1, S. 615, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963.

Wir haben in wäßriger Lösung die Tetraphenylphosphonium- und Tetraphenylarsonium-Salze isoliert.

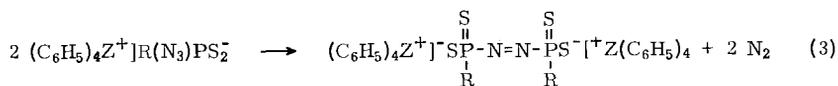


	Z	R
1	P	CH ₃
2	As	CH ₃
3	P	C ₂ H ₅
4	As	C ₂ H ₅
5	P	C ₆ H ₅

2. Eigenschaften

Die Ausbeuten an **1**–**5** liegen zwischen 75 und 90%. Es sind farblose, scharf und unzersetzt schmelzende Verbindungen, die in Methanol, Äthanol oder Aceton löslich sind. An der Luft sind sie beständig, es tritt keine H₂S-Abspaltung ein.

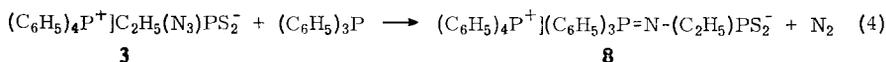
Beim Erhitzen der Verbindungen im Hochvakuum auf etwa 5° über ihren Schmelzpunkt, tritt in allen Fällen Blaufärbung und Stickstoffabspaltung auf. Nach 50- bis 60stündigem Erhitzen waren die Azide vollständig abgebaut. Eine Reaktion gemäß folgender Gleichung



	Z	R
6	As	CH ₃
7	P	C ₂ H ₅

konnte nicht quantitativ verfolgt werden. In einer Konkurrenzreaktion zersetzt sich das Abbauprodukt teilweise unter Abspaltung von Triphenylphosphin oder Triphenylarsin. Für das Auftreten von P–N=N–P-Gruppierungen sprechen die Elektronenabsorptionsspektren. Sie zeigen im Bereich von 580 mμ starke Absorptionen. Diese Werte stimmen gut überein mit den Angaben von Bock⁶⁾ für P–N=N–P-Systeme. Wegen der auftretenden Nebenreaktionen läßt sich die tatsächliche Konzentration der Azo-Verbindungen nicht genau angeben. Die Berechnung von molaren Extinktionskoeffizienten ist deshalb nicht möglich. Durch Wasser oder Alkohol oder bei längerem Stehenlassen an feuchter Luft verschwindet die blaue Farbe.

Das Tetraphenylphosphoniumsalz des Azido-äthandithiophosphonats reagiert mit Triphenylphosphin bei 130° unter Stickstoffabspaltung gemäß folgender Gleichung:



Bei dieser Reaktion bleibt die Blaufärbung aus. Es entsteht in 65 proz. Ausbeute die nach (4) formulierte Verbindung **8**.

⁶⁾ H. Bock, Angew. Chem. **77**, 469 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 457 (1965).

Nach *Hodgson et al.*⁷⁾ tritt eine Blaufärbung auch durch freie Schwefel-Radikale in Aminen auf. Sollte die Blaufärbung nur durch Radikale entstehen, so müßte diese Farbänderung auch bei der Reaktion mit Triphenylphosphin kurzfristig auftreten.

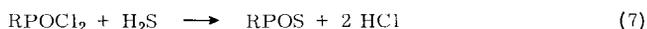
Organothiophosphonate

Nach *Kinnear und Perren*⁸⁾ soll bei der Hydrolyse von Methandithiophosphonsäureanhydrid gemäß Gleichung (5) CH_3POS entstehen. Im Rahmen dieser Arbeit war es interessant zu erfahren, ob CH_3POS ähnlich dem Methandithiophosphonsäureanhydrid gebaut ist und nach Gleichung (6) reagiert.



Methanmetathiophosphonsäure war aber gemäß Gleichung (5) nicht darstellbar.

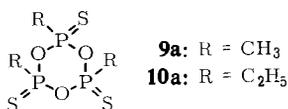
Analog der Darstellung von Alkandithiophosphonsäureanhydriden⁵⁾ wurden Alkanphosphonsäuredichloride bei etwa 200° mit Schwefelwasserstoff nach Gleichung (7) umgesetzt:



9: R = CH_3

10: R = C_2H_5

Die Methan-(**9**) und Äthanmetathiophosphonsäure(**10**) konnten in geringer Ausbeute gewonnen werden. Nach den Massenspektren und Molekulargewichtsbestimmungen sind es Trimere. Das entsprechende Phenylderivat wurde von *Anschütz und Wirth*⁹⁾ aus Phenylphosphin und Thionylchlorid hergestellt. In den Infrarotspektren treten keine Banden auf, die man einer $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingung zuordnen kann. Aufgrund von Massen- und IR-Spektren und Überlegungen von *Maier*¹⁰⁾ schlagen wir als Struktur folgenden P—O-Sechsring vor:



Röntgenaufnahme: $(\text{CH}_3\text{POS})_3$ kristallisiert aus Benzol in rhombischen Prismen nadelig nach (001). Weißberg-Aufnahmen um (001) und Precessionsaufnahmen um (010) ergaben für die Abmessungen der Elementarzelle $a_0 = 26.67 \text{ \AA}$, $b_0 = 9.23 \text{ \AA}$, $c_0 = 9.59 \text{ \AA}$. Daraus errechnet sich das Volumen der Elementarzelle zu:

⁷⁾ *W. G. Hodgson, S. A. Buchler und G. Peters, J. Amer. chem. Soc.* **85**, 543 (1963).

⁸⁾ *A. M. Kinnear und E. A. Perren, J. chem. Soc. [London]* **1952**, 3437.

⁹⁾ *L. Anschütz und H. Wirth, Naturwissenschaften* **43**, 16 (1956).

¹⁰⁾ *L. Maier, Progress in Inorganic Chemistry, Vol. V, S. 46, Interscience Publishers, New York 1963.*

$V = 2360.67 \text{ \AA}^3$. Als charakteristische Raumgruppe erhält man $Pbca-D_{2h}^{15}$. Die pyknometrisch bestimmte Dichte ergibt 1.618 g/cm^3 . Die röntgenographische Dichte wurde zu 1.588 g/cm^3 berechnet. Die Anzahl der Volumeneinheiten in der Elementarzelle berechnet sich zu 8.

Herrn Professor Dr. G. Spittler danken wir für die Ausführung der Massenspektren. Die Röntgenuntersuchungen wurden freundlicherweise von Herrn Dipl.-Min. H. Beyer ausgeführt. Dem Direktor des Anorganisch-Chemischen Instituts, Herrn Professor Dr. O. Glemser, danken wir für seine stete Förderung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für Unterstützung zu Dank verpflichtet. Einige Ausgangsverbindungen wurden uns dankenswerterweise von den Farbenfabriken Bayer zur Verfügung gestellt.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren (KBr) wurden mit einem Leitz-Gerät aufgenommen.

Azido-organodithiophosphonate, (C₆H₅)₄Z]R(N₃)PS₂, 1–5: Die Na-Salze werden nach Schrader⁵⁾ durch Umsetzung der entsprechenden *Organodithiophosphonsäureanhydride* (RPS₂)₂ mit NaN₃ in Acetonitril hergestellt.

Das Natriumsalz wird in Wasser gelöst. Die Lösung trübt sich leicht etwas infolge teilweiser Zersetzung des Salzes sowie noch anhaftenden Lösungsmittels. Durch Schütteln mit Aktivkohle und Filtrieren erhält man eine klare Lösung. Aus dieser werden mit einer 5proz. wäßr. Lösung von *Tetraphenylphosphonium-* bzw. *Tetraphenylarsoniumchlorid* die entsprechenden Salze ausgefällt. Die Niederschläge werden scharf abgesaugt und getrocknet. Für die Analyse kristallisiert man sie aus Methanol/Wasser (1 : 2) um (Tab. 1 und 2).

Tab. 1. Dargestellte Azido-organodithiophosphonate, (C₆H₅)₄Z]R(N₃)PS₂

-dithiophosphonat	% Ausb. Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse				
			C	H	N	P	S
Tetraphenylphosphonium- azido-methan- (1)	85	C ₂₄ H ₂₀ P]CH ₃ N ₃ PS ₂ (491.0)	Ber. 61.20	4.68	8.56	12.62	13.00
	140°		Gef. 61.2	4.6	8.7	12.7	13.1
Tetraphenylarsonium- azido-methan- (2)	90	C ₂₄ H ₂₀ As]CH ₃ N ₃ PS ₂ (534.9)	Ber. 56.10	4.29	7.85	5.80	11.98
	123°		Gef. 56.2	4.2	7.8	5.8	12.0
Tetraphenylphosphonium- azido-äthan- (3)	80	C ₂₄ H ₂₀ P]C ₂ H ₅ N ₃ PS ₂ (505.1)	Ber. 61.75	4.95	8.32	12.48	12.68
	107°		Gef. 59.7	4.3	8.1	12.0	13.7
Tetraphenylarsonium- azido-äthan- (4)	85	C ₂₄ H ₂₀ As]C ₂ H ₅ N ₃ PS ₂ (548.9)	Ber. 56.80	4.56	7.65	5.64	11.60
	93°		Gef. 56.3	4.4	7.4	5.7	11.9
Tetraphenylphosphonium- azido-benzol- (5)	75	C ₂₄ H ₂₀ P]C ₆ H ₅ N ₃ PS ₂ (553.0)	Ber. 65.15	4.52	7.58	11.2	11.58
	149°		Gef. 66.6	4.7	7.4	11.4	12.1

Azoverbindungen 6 und 7: Die *Methan-* und *Äthandithiophosphonate 2* und *3* werden i. Hochvak. 50 Stdn. auf etwa 5° oberhalb ihres Schmp. erwärmt. Anschließend pulverisiert man die erkaltete Schmelze im Mörser unter trockenem Stickstoff. Wegen der Zersetzlichkeit sind die Analysenergebnisse recht ungenau.

Bis-tetraphenylarsonium-[azo-bis-methandithiophosphonat] (6)

C₄₈H₄₀As₂]C₂H₆N₂P₂S₄ (1013.8) Ber. C 59.25 H 4.53 N 2.76 P 6.12 S 14.1
Gef. C 57.1 H 4.3 N 2.0 P 10.0 S 12.62

IR: 3075 s, 3000 s, 1580 s, 1480 m, 1445 st, 1340 s, 1310 s, 1180 m, 1160 m, 1080 st, 1020 s, 1000 m, 880 st, 740 st, 680 st, 640 st, 515 m, 465/cm st.

Tab. 2. IR-Daten der Azido-organodithiophosphonate 1—5

- 1 3900 s, 3030 s, 2125 st, 1470 sst, 1114 s, 1380 sst, 1320 s, 1285 s, 1255 m, 1185 s, 1160 m, 1110 st, 1030 s, 1000 m, 885 st, 870 m, 750 m, 730 sst, 685 st, 648 st, 523 sst, 475/cm m
- 2 3060 s, 3000 s, 2125 st, 1470 sst, 1460 sst, 1402 s, 1385 sst, 1310 m, 1278 st, 1160 m, 1080 m, 1025 s, 1000 m, 892 st, 740 m, 645 st, 535 st, 475 m, 465/cm m
- 3 3080 s, 2990 s, 2940 s, 2125 sst, 1595 s, 1490 m, 1445 st, 1375 s, 1340 s, 1320 s, 1280 st, 1270 m, 1185 s, 1165 s, 1110 sst, 1035 s, 1000 m, 755 st, 720 st, 690 st, 663 st, 530 sst, 485 m, 465/cm m
- 4 3060 s, 2970 s, 2920 s, 2125 sst, 1580 s, 1470 st, 1450 st, 1385 st, 1375 s, 1345 s, 1315 s, 1278 st, 1185 s, 1165 s, 1085 m, 1038 s, 1025 s, 1000 st, 750 st, 745 st, 710 s, 690 st, 660 st, 530 sst, 480 m, 460/cm m
- 5 3080 m, 2950 s, 2122 sst, 1595 m, 1490 m, 1475 m, 1445 sst, 1405 s, 1340 m, 1320 m, 1250 m, 1190 s, 1170 s, 1110 sst, 1030 st, 1000 st, 760 st, 720 sst, 710 st, 698 m, 673 sst, 612 s, 560 m, 525 st, 495 m, 470/cm s

Bis-tetraphenylphosphonium-[azo-bis-äthandithiophosphonat] (7)

$C_{48}H_{40}P_2[C_4H_{10}N_2P_2S_4]$ (954.0) Ber. C 65.40 H 5.25 N 2.84 P 13.00 S 13.45
 Gef. C 63.7 H 5.0 N 3.4 P 12.7 S 14.0

IR: 3075 s, 2975 s, 2000 m, 1590 s, 1485 m, 1440 st, 1410 s, 1315 s, 1185 s, 1165 s, 1110 st, 1030 s, 1000 m, 755 m, 715 st, 685 st, 635 m, 523/cm st.

UV*): 585 (6) und 580 m μ (7).

Reaktion von 3 mit Triphenylphosphin: 1.3 g (C_6H_5)₃P/C₂H₅(N₃)PS₂ (3) werden mit 3.5 g Triphenylphosphin in einem Mörser innig verrieben. Das Gemisch wird i. Vak. 5 Stdn. auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch fünfmal mit je 30 ccm Äther gewaschen, getrocknet, darauf noch zweimal mit je 50 ccm trockenem Äther nachgewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.3 g (65%) Tetraphenylphosphonium-[triphenylphosphoranyliden-amido-äthandithiophosphonat] (8), Schmp. 120°.

$C_{24}H_{20}P[C_{20}H_{20}NP_2S_2]$ (739.0) Ber. C 71.50 H 5.41 N 1.89 P 12.59 S 8.66
 Gef. C 71.7 H 5.2 N 1.7 P 11.2 S 8.6

IR: 3050 s, 2910 s, 1230 s, 1185 m, 1155 s, 1110 st, 1030 m, 1000 m, 750 st, 720 st, 690 st, 605 m, 530 st, 500/cm m.

Methan- (9 bzw. 9a) und Äthanmetathiophosphonsäure (10 bzw. 10a): Die Ausgangsprodukte Methan- und Äthanphosphonsäuredichlorid werden nach Houben-Weyl¹¹⁾ hergestellt.

Jeweils 100 g Alkanphosphonsäuredichlorid werden auf etwa 200° rückfließend unter trockenem Stickstoff erhitzt und 48 Stdn. lang H₂S eingeleitet. Nach etwa 40 Stdn. färbt sich das Reaktionsgut gelb und nimmt eine öartige Konsistenz an. Beim weiteren Einleiten von H₂S

*) Die Substanzen wurden in trockenem Aceton gelöst und gegen Aceton als Vergleichssubstanz vermessen. Die Azoverbindungen lösen sich mit tiefblauer Farbe. Es wurde das UV-Spektrometer DK-2 der Firma Beckman verwendet.

¹¹⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. XI/1, S. 397, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1963.

scheiden sich im Rückflußkühler farblose Kristalle ab. **9** kann aus Benzol umkristallisiert werden; farblose Nadeln vom Schmp. 108°, Ausb. 3 g (4%).

9: $C_3H_9O_3P_3S_3$ (282.0) Ber. C 12.79 H 3.19 P 32.98 S 34.19
Gef. C 13.4 H 3.3 P 31.5 S 32.7

IR: 3020 s, 2925 s, 1405 m, 1310 st, 1015 st, 940 st, 900 st, 810 st, 750 st, 700 m, 610 st, 600 st, 470 s, 430/cm m.

Das Massenspektrum gibt neben dem Molekül-Ion $m/e = 282$ (86%) folgende charakteristische Bruchstücke (in Klammern relative Intensitäten):

267 (6%) $C_2H_6P_3O_3S_3$, 235 (10%) $C_2H_6P_3O_3S_2$, 219 (12%) $C_2H_6P_3O_2S_2$, 110 (78%) P_2OS , 95 (72%) PO_2S , 94 (11%) CH_3POS , 79 (100%) POS , 78 (62%) P_2O , 63 (62%) PS , 47 (92%) PO .

10 schmilzt bei 48° (aus Benzol/Petroläther). Ausb. 1.5 g (2%).

$C_6H_{15}O_3P_3S_3$ (324.0) Ber. C 22.21 H 4.63 P 28.70 S 29.61
Gef. C 22.5 H 5.0 P 28.5 S 29.5

IR: 3000 s, 2910 s, 1460 m, 1400 m, 1388 s, 1275 s, 1232 s, 1040 m, 1020 m, 915 sst, 815 st, 775 st, 755 st, 686 s, 600 sst, 433/cm m.

Aus dem Massenspektrum erhält man neben dem Molekül-Ion 324 für m/e folgende Bruchstücke:

295 $C_4H_{10}O_3P_3S_3$, 263 $C_4H_{10}O_3P_3S_2$, 234 $C_2H_5O_3P_3S_2$, 202 $C_2H_5O_3P_3S$, 110 P_2OS ; 108 C_2H_5OPS , 95 PO_2S , 92 C_2H_5PS , 79 POS , 78 OP_2 , 63 PS , 47 PO , 29 C_2H_5 .

Für die pyknometrische Dichte erhält man 1.284 g/cm³.

¹H-NMR (Benzol): $\delta_{CH_3} = -1.1$ ppm (2 Triplets) ($J_{CH_3-P} = 24$ Hz), $\delta_{CH_2} = -2.82$ ppm (2 Quartetts) ($J_{CH_2-P} = 10$ Hz, $J_{CH_3-CH_2} = 9$ Hz).

Als äußerer Standard diente $(CH_3)_4Si$. Für die Messung wurde das Spektrometer H 56/60 der Firma Varian verwendet.

[365/67]