

Synthese von Tetramethyldiphosphan-oxid-sulfid¹⁾

Rolf Appel* und Roland Milker

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
Max-Planck-Str. 1, D-5300 Bonn

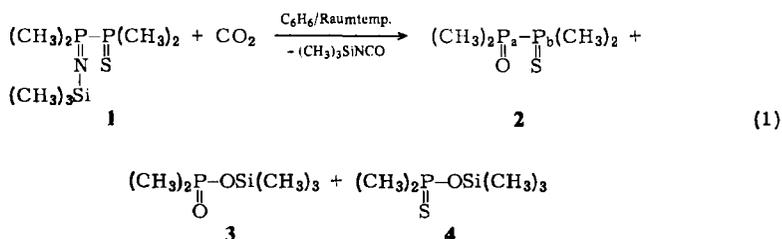
Eingegangen am 26. November 1976

Das Diphosphan-imid-sulfid $(\text{CH}_3)_2\text{P}[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]-\text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)_2$ (**1**) reagiert mit CO_2 zum Tetramethyldiphosphan-oxid-sulfid, $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})-\text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)_2$ (**2**), während das silylierte Diphosphan-diimid **7** durch CO_2 unter Bildung des Phosphinsäure-silylesters $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ (**3**) gespalten wird. Die Verbindungen werden spektroskopisch charakterisiert.

Synthesis of Tetramethyldiphosphane Oxide Sulfide¹⁾

The diphosphane imide sulfide $(\text{CH}_3)_2\text{P}[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]-\text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)_2$ (**1**) reacts with CO_2 to give tetramethyldiphosphane oxide sulfide, $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})-\text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)_2$ (**2**), whereas the silylated diphosphane diimide **7** is cleaved by CO_2 with formation of the silyl dimethylphosphinate $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ (**3**). The compounds are characterized spectroscopically.

Von den Diphosphan-oxid-sulfiden war bisher nur das Tetraphenylderivat, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})-\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$, bekannt²⁾. Nach mehreren als erfolglos beschriebenen Versuchen^{3,4,5)} gelang uns erstmals die Synthese des Tetramethyldiphosphan-oxid-sulfids (**2**). Es konnte durch Umsetzung von Tetramethyldiphosphan-imid-sulfid **1** mit CO_2 nach Gl. (1) gewonnen werden.



Die Bildung von **2** beruht auf dem für Phosphin-imide charakteristischen Sauerstoff-Imid-Austausch, wie er zuvor schon mehrfach beschrieben wurde^{6,7,8)} und bei dem Isocyanat und Phosphin-oxid entstehen.

¹⁾ 77. Mittel.: Zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; 76. Mittel.: R. Appel und J. Halstenberg, Chem. Ber. 110, 2374 (1977).

²⁾ J. McKechnie, D. S. Payne und W. Sim, J. Chem. Soc. 1965, 3500.

³⁾ L. Maier, J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 275 (1962).

⁴⁾ R. Appel und R. Milker, Chem. Ber. 107, 2658 (1974).

⁵⁾ H. Roßknecht, W. P. Lehmann und A. Schmidpeter, Phosphorus 1975, 195.

⁶⁾ H. Staudinger und E. Hauser, Helv. Chim. Acta 4, 861 (1921).

⁷⁾ L. Horner und H. Hoffmann, Angew. Chem. 68, 482 (1956).

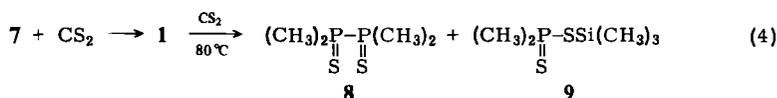
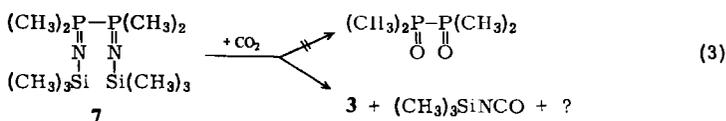
⁸⁾ R. Appel und A. Hauss, Chem. Ber. 93, 405 (1960).

Die Konstitution von **2** ergibt sich weiterhin aus der Elementaranalyse und der massenspektrometrischen Untersuchung. Als intensivitätsstärkste Peaks werden die Fragmente mit der Masse M^+ , $M^+ - CH_3$ und $(CH_3)_2P(S)^+$, $(CH_3)_2P(O)^+$ registriert.

Das IR-Spektrum weist bei 1170 cm^{-1} eine starke Bande auf, die der $P=O$ -Gruppe zuzuordnen ist. Zusätzliche Banden, die im IR-Spektrum des Disulfids, $(CH_3)_2P(S)-P(S)(CH_3)_2$, fehlen, finden sich im Bereich $600-300\text{ cm}^{-1}$ und dürften von der $P-P$ -Schwingung herrühren.

Umsetzung von Diphosphan-bis(silylimid) **7** mit CX_2 ($X = O, S$)

Durch Übertragung der Reaktion nach Gl. (1) auf das Diphosphandiimid **7** hofften wir, das noch nicht eindeutig gesicherte Tetramethyldiphosphan-dioxid¹⁰⁾ zu erhalten.



Bei dieser Umsetzung wird das Diphosphan **7** jedoch offensichtlich vollständig gespalten, da als einziges P-haltiges Produkt nur der Phosphinsäureester **3** isoliert werden konnte. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung fanden sich keine schlüssigen Hinweise auf das primär zu erwartende Imidoxid (signifikantes AB-Spektrum!) oder das Dioxid. Anscheinend übt die Thiophosphoryl-Gruppierung im Diphosphanmolekül einen stabilisierenden Einfluß aus, denn mit Schwefelkohlenstoff läßt sich **7** über die Stufe des Imidsulfids **1**, das ^{31}P -NMR-spektroskopisch leicht zu identifizieren ist, in das Disulfid **8** überführen [Gl. (4)].

Der zu Gl. (3) analoge Abbau von **7** zum spektroskopisch nachgewiesenen Thiophosphinsäureester **9** spielt als Nebenreaktion dabei nur eine untergeordnete Rolle.

Experimenteller Teil

Die analytischen und spektroskopischen Untersuchungsmethoden sowie die allgemeinen Arbeitsbedingungen sind in vorangegangenen Arbeiten^{4, 11)} nachzulesen.

Ausgangsmaterialien: Die Synthese von Tetramethyldiphosphan-sulfid-(trimethylsilylimid)(**1**) und Tetramethyldiphosphan-bis(trimethylsilylimid) (**7**) erfolgte nach Lit.⁴⁾.

Tetramethyldiphosphan-oxid-sulfid (2): Mit konz. Schwefelsäure und Calciumchlorid getrocknetes Kohlendioxid wird unter Magnetrühren ca. 15 min über eine Lösung von 3.4 g (14.1 mmol) **1** in 20 ml Benzol geleitet. Man beobachtet eine rasche Eintrübung und Ausfallen einer farblosen Substanz. Nach Erwärmen auf $50-60^\circ C$ läßt man die klare Lösung allmählich abkühlen und filtriert den abgeschiedenen feinkristallinen Feststoff ab. Umkristallisation aus wenig Benzol ergibt 1.7 g (71%) **2**; Schmp. $142^\circ C$ (Zers.), nach erneutem Aufheizen schmilzt **2** bei $126^\circ C$. Die Verbindung löst sich gut in Methylenchlorid, Chloroform, wenig in Benzol, Acetonitril.

¹⁰⁾ J. E. Griffiths und A. B. Burg, J. Am. Chem. Soc. **84**, 3447 (1962).

¹¹⁾ R. Appel und I. Ruppert, Chem. Ber. **108**, 589 (1975).

¹H-NMR (CHCl₃): δ = -1.84 (dd, (CH₃)₂P_a), -1.93 ppm (dd, (CH₃)₂P_b), J(PCH) = 13.5 und 13.6 Hz, J(PPCH) = 6.5 und 7.0 Hz. - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -12.45 (dd, (CH₃)₂P_a), -16.36 ppm (dd, (CH₃)₂P_b), J(PC) = 50.35 und 59.91 Hz, J(PPC) = 10.99 und 16.48 Hz. - ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = -42.7 (P_a, d), -23.4 ppm (P_b, d), J(PP) = 27 Hz; A^{*}: -27.7 (P_a, d), -25.1 ppm (P_b, d), J(PP) = 27 Hz. - IR (KBr): 1170 sst (νP=O), 912 m, 689 m, 598 st (νP=S?), 574 m, 461 m, 352 m, 318 st (νP-P?) cm⁻¹. - MS (70 eV, Probentemp. 50°C): m/e = 170 (M⁺, 51%), 155 (M⁺ - CH₃, 67%), 93 ((CH₃)₂PS⁺, 100%), 77 ((CH₃)₂PO⁺, 57%).

C₄H₁₂OP₂S (170.2) Ber. C 28.24 H 7.11 P 36.40 S 18.84

Gef. C 28.15 H 7.05 P 36.26 S 18.93

Das Filtrat enthält in geringer Konzentration die Spaltprodukte *Dimethylphosphinsäure-trimethylsilylester* (3) und *Dimethylthiophosphinsäure-O-trimethylsilylester* (4).

3, ³¹P-NMR (C₆H₆): δ = -39.0 ppm (Lit.¹²) - 41.8 ppm).

4, ³¹P-NMR (C₆H₆): δ = -76.0 ppm (Lit.¹²) - 79.9 ppm).

Thermolyse von 2: 1.0 g 2 werden für 30 min auf 150°C erhitzt. Der erkaltete farblose, leicht schmierige Rückstand wird mit Ether gewaschen und getrocknet. Die so gewonnene Substanz besteht zu gleichen Anteilen aus *Bis(dimethylthiophosphinsäure)-anhydrid* (5) und (*Dimethylphosphinsäure*)(*dimethylthiophosphinsäure*)-anhydrid (6), die im ³¹P-NMR-Spektrum durch Zugabe authentischer Proben identifiziert wurden.

5, ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = -89.0 ppm (Lit.¹²) - 90.9 ppm). - MS (70 eV, Probentemp. 60°C): m/e = 202 (M⁺, 15%), 187 (M⁺ - CH₃, 3%).

6, ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = -50.0 (P(O), d) (Lit.¹²) - 54.9), -87.0 ppm (P(S), d) (Lit.¹²) - 91.9 ppm), J(PP) = 29 Hz. - MS (70 eV, Probentemp. 60°C): m/e = 186 (M⁺, 17%), 171 (M⁺ - CH₃, 5%).

Umsetzung von 7 mit CO₂ (CS₂): Wie vorstehend beschrieben bringt man 12.5 g (42.2 mmol) 7 mit Kohlendioxid in 20 ml CH₂Cl₂ zur Reaktion. Das Solvens wird abdestilliert und der Rückstand bei einer Badtemp. von 100°C i. Ölpumpenvak. sublimiert. Am Kühlfinger scheiden sich 4.3 g (61%) *Dimethylphosphinsäure-trimethylsilylester* (3) ab. Schneeweiße Kristallmasse vom Schmp. 46°C (Lit.¹³) 48 - 49°C).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 0.0 (s, CH₃Si), -16.82 ppm (d, (CH₃)₂P), J(PC) = 97.05 Hz. - ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = -38.1 ppm (Lit.¹³) - 41.8 ppm). - MS (70 eV, Probentemp. Raumtemp.): m/e = 166 (M⁺, 8%), 151 (M⁺ - CH₃, 100%).

Trimethylsilylsocyanat läßt sich im Methylchlorid-Destillat nachweisen: (CH₃)₃SiNCO, ¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ = -0.23 ppm (Vergleichsprobe: δ = -0.21 ppm). - IR (CH₂Cl₂): 644 δNCO (Lit.¹⁴) 644), 2275 cm⁻¹ ν_{as}NCO (Lit.¹⁴) 2282 cm⁻¹).

Entsprechend werden 10.0 g (33.8 mmol) 7 mit 5.1 g (67.1 mmol) Schwefelkohlenstoff in 30 ml Benzol umgesetzt. Die Komponenten reagieren zunächst unter leichter Wärmetönung zum Diphosphanimid-sulfid 1. Nach 2stdg. Kochen unter Rückfluß ist alles Ausgangsprodukt verbraucht. Neben wenig *Dimethyldithiophosphinsäure-trimethylsilylester* (9) ist praktisch quantitativ *Tetramethyldiphosphan-disulfid* (8) entstanden. Identifizierung ³¹P-NMR-spektroskopisch durch Zugabe authentischer Proben.

8, ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = -33.4 ppm (Lit.¹⁵) - 33.4 ppm).

9, ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = -52.1 ppm (Lit.¹³) - 51.8 ppm).

*1 A = Ph₂P_a(O) - P_b(S)Ph₂.

¹² G. Hägele, W. Kuchen und H. Steinberger, Z. Naturforsch., Teil B 29, 349 (1974).

¹³ H. Steinberger und W. Kuchen, Z. Naturforsch., Teil B 28, 44 (1973).

¹⁴ J. Goubeau, E. Heubach, D. Paulin und I. Widmaier, Z. Anorg. Allg. Chem. 300, 194 (1959).

¹⁵ R. K. Harris, Can. J. Chem. 42, 2275 (1964).