

Funktionelle Trimethylphosphanderivate, XIV¹⁾

Tris(dimethylthiophosphinyl)methanid: ein neuartiges, mesomeriestabilisiertes Carbanion

Hans Heinz Karsch

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

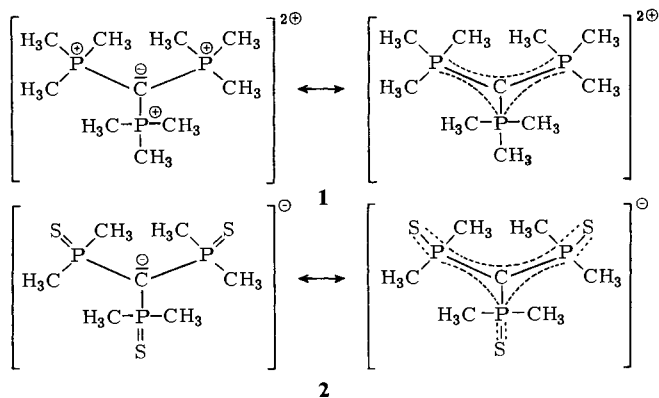
Eingegangen am 28. Juli 1981

Functional Derivatives of Trimethylphosphane, XIV¹⁾

Tris(dimethylthiophosphinyl)methanide: a Novel, Mesomeric Stabilized Carbanion

Tris(dimethylthiophosphinyl)methane, $[\text{Me}_2\text{P}(\text{S})]_3\text{CH}$ (**4**), and its anion **2**, as the salts $[\text{M}]^\oplus [(\text{Me}_2\text{P}(\text{S})_3\text{C})]^\ominus$ (**2a**: $\text{M} = \text{PMe}_4$, **2b**: $\text{M} = \text{Li}$), have been synthesized and characterized spectroscopically. The mesomeric stabilisation of the latter is shown by the 1:1 equilibrium $\text{H}^\oplus + \mathbf{2} \rightleftharpoons \mathbf{4}$ in methanolic solution.

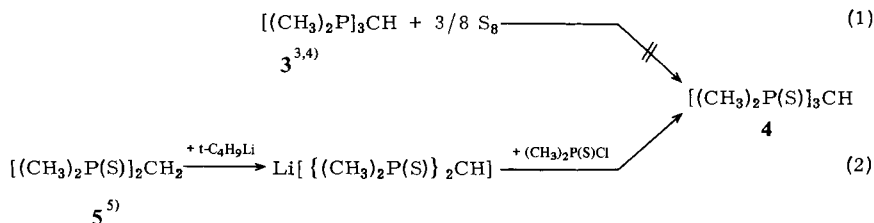
Kürzlich berichteten wir erstmals über ein voll symmetrisch mesomeriestabilisiertes, dikationisches Phosphor-Ylid, **1**²⁾, dessen Struktur von einem ebenen P_3C -Gerüst mit sp^2 -Carbanion bestimmt wird.



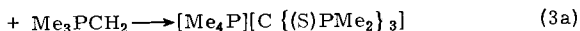
Die Frage nach einer vergleichbaren Stabilisierung in einem anionischen System, z. B. **2**, konnte zunächst nicht beantwortet werden, da die zugrundeliegende „Säure“ **4** nach (1) nicht zugänglich ist³⁾.

Das schon lange bekannte Hexaphenylderivat läßt sich aber auf entsprechendem Weg darstellen^{6,7)}. Auf dem Reaktionsweg (2) konnten kürzlich – während unserer eigenen Untersuchungen – auch gemischt alkyl/aryl-substituierte Derivate erhalten werden^{7,8)}, ein Derivat nur

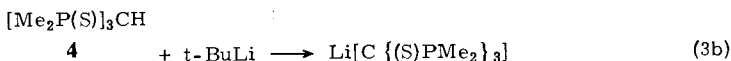
mit Alkylsubstituenten wurde aber bisher nicht dargestellt. Auf diesem zweiten Reaktionsweg (2) haben wir **4** in Form farbloser Nadeln erhalten (Ausb. 41%).



4 ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich, es läßt sich aber aus heißem Benzol (Toluol) umkristallisieren. In THF läßt sich **4** leicht deprotonieren, z. B. wird mit Me_3PCH_2 als Base **2a** gebildet [Gl. (3a)] – im Gegensatz zu $\text{[(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{P(S)}]_3\text{CH}$, dessen Deprotonierung nicht zu schlüssigen Resultaten führt⁷⁾.

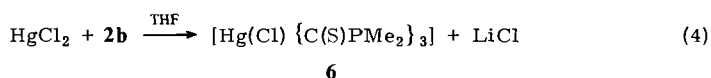


2a



Die erhöhte Acidität des Methinwasserstoffs (s. u.) von **4** ist auch der Grund, weshalb dessen Darstellung bei tiefen Temperaturen (-40°C) durch inverse Reaktionsführung erfolgen muß, da $\text{Li}[\text{Me}_2\text{P(S)}]_2\text{CH}$ das Endprodukt **4** erneut unter Bildung von **5** und $\text{Li}[\text{Me}_2\text{P(S)}]_3\text{C}$ (**2b**) deprotonieren würde. Letzteres ist direkt durch Deprotonierung von **4** mit $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ in THF zugänglich [Gl. (3b)].

Es sollte sich zur Darstellung von Metallkomplexen mit dem Anion **2** als Ligand eignen. Erste Versuche hierzu ergaben keine schlüssigen Resultate. So wird zwar zum Beispiel in Reaktion (4) ein Produkt der Zusammensetzung **6** erhalten, doch verhindert dessen Schwerlöslichkeit eine weitergehende Charakterisierung.



6

Eine weitere Reaktion mit überschüssigem **2b** wird nicht beobachtet.

Spektren und Diskussion

Die Frequenzerniedrigung der $\nu(\text{P}=\text{S})$ -Valenzschwingungsbanden bei **2a** gegenüber **4** weist auf eine weitgehende Ladungsdelokalisierung im Anion **2a** hin. In **2b** ist das Ergebnis durch die Anwesenheit des koordinationsfähigen Kations verfälscht, wobei die Lage dieser Banden hier auf eine mögliche $\text{Li}-\text{C}$ -Koordinat ion hinweist. Die NMR-Daten der jetzt kompletten Reihe $\text{[Me}_2\text{P(S)}]_n\text{CH}_{4-n}$ ($n = 1-3$) sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die kontinuierliche Abstufung aller Werte läßt **4** problemlos in diese Reihe einordnen; die Tiefverschiebung der CH -Resonanz zeigt ebenfalls den aciden Charakter des entsprechenden Protons an.

NMR-Spektren von **2b** in C_6D_6 oder $CDCl_3$ sind aus Löslichkeitsgründen nur in Gegenwart von Tetramethyldiamin (TMEDA) zu erhalten. Damit verbleibt nur die $\{^1H\}^{31}P$ -NMR-Resonanz (s. Tab. 2) mit einer Hochfeldverschiebung (gegenüber **4**) von 8.1 ppm zur Charakterisierung. Gemische von **2b** und **4** ergeben getrennte Signale: ein H-Austausch ist zumindest auf der NMR-Zeitskala nicht zu beobachten.

Tab. 1. NMR-Daten^{a)} von $[Me_2P(S)]_nCH_{4-n}$ ($n = 1-3$) in $CDCl_3$, 25 °C

	1H $\delta P(S)CH_3$	δCH	$\{^1H\}^{13}C$ $\delta P(S)CH_3$	δCH	$\{^1H\}^{31}P$ δP
$[Me_2P(S)]CH_3$	+ 2.47 d (13.5)		+ 22.17 (55.7)		+ 30.6 s
$[Me_2P(S)]_2CH_2$	+ 2.60 „d“ ($N = 16.6$) ^{b)}	+ 3.33 t (13.8)	+ 23.24 „d“ ($N = 60.6$) ^{b)}	+ 38.38 t (42.9)	+ 32.7 s
$[Me_2P(S)]_3CH$ 4	+ 3.13 „d“ ($N = 13.0$) ^{c)}	+ 3.75 q (16.5)	+ 26.23 „d“ ($N = 58.6$) ^{c)}	+ 48.45 q (15.6)	+ 41.7 s

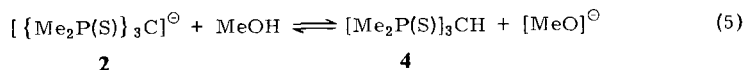
^{a)} 60; 36.44; 15 MHz; Standard: TMS bzw. H_3PO_4 ext.; δ -Werte, J in Hz. – ^{b)} $X_nAA'X'_n$ - bzw. $AA'X$ -Spinsystem, N = Abstand der äußeren Linien. – ^{c)} „ $(X_nA)_3$ “- bzw. AA'_2X -Spinsystem, N = Abstand der äußeren Linien.

Tab. 2. ^{31}P -NMR-Daten (+ 25 °C) von **2a**^{a)}, **2b** und **4** in verschiedenen Lösungsmitteln (s. Text)

	$[Me_2P(S)]_3CH$ 4	$Li[Me_2P(S)]_3C$ 2b	$[PMe_4][Me_2P(S)]_3C$ 2a
$C_6D_6/TMEDA$	+ 39.87	+ 31.74	–
$C_6D_6/TMEDA + CD_3OH$		+ 35.78	–
$CDCl_3/TMEDA$	+ 41.7	+ 33.59	–
$CDCl_3/TMEDA + CD_3OH$		+ 36.27	–
CD_3OH	+ 41.61	+ 35.13	+ 35.85

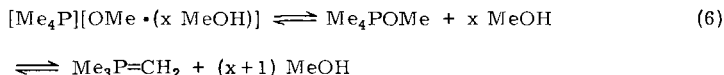
^{a)} Nur $Me_2P(S)$ -Resonanz.

Zwischen diesen beiden Signalen erscheint das Signal auf Zusatz von wenig CD_3OH zur Lösung von **2b** in $C_6D_6/TMEDA$: es stellt sich ein Gleichgewicht (5) ein, wobei das Methanol gleichzeitig als H^{\oplus} -Überträger fungiert und den Austausch beschleunigt.



Entsprechende Beobachtungen werden in $CDCl_3/TMEDA$ und CD_3OH gemacht (Tab. 2). Aus den erhaltenen Daten läßt sich für das Gleichgewicht (5) ein 1:1-Verhältnis abschätzen, wonach die pK_s -Werte von **4** und Methanol die gleiche Größenordnung aufweisen.

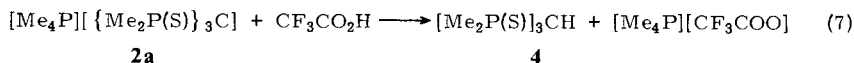
Mit **2a** sollte gem. Gl. (5) $[Me_4P][OMe \cdot (x MeOH)]$ (nach Lit.⁹⁾: $x = 2$) entstehen, das seinerseits im Gleichgewicht mit $Me_3P=CH_2$ und $MeOH$ steht⁹⁾ [Gl. (6)].



Dies wird durch die ^1H - und $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **2a** in Methanol (die allerdings auch hier nur „Gleichgewichtsspektren“ darstellen) bestätigt: in CD_3OD ist das Signal des Phosphonium-Kations gegenüber dem des „Gleichgewichts-Anions“ (**4** \rightleftharpoons **2**) zunächst intensiver ($\approx \times 2$), verschwindet aber langsam infolge Deuterierung (nicht in CD_3OH).

Darüber hinaus stützen die Anionenresonanzen durch das Auftreten symmetrischer Multipletts (ähnlich wie bei **1**²⁾), aus denen Kopplungskonstanten allerdings nicht direkt zu entnehmen sind, die Formulierung von **2**. Wie bei **1** wird auch bei **2** die Resonanz des mittleren C-Atoms nicht gefunden.

Wird **2a** in Methanol gelöst bzw. in Wasser suspendiert und anschließend das Solvens i. Vak. entfernt, so enthält der Rückstand in Übereinstimmung mit den NMR-Befunden **2a** und **4** (IR: $\nu(\text{P}=\text{S})$). In $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ erfolgt allerdings vollständige Protonierung [Gl. (7)].



2 ist nach diesen Befunden ein anionisches Gegenstück zum dikationischen **1**, bei letzterem ist die Carbanionladung allerdings noch wirksamer stabilisiert. (Die zugehörige Säure, d. h. $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{CH}]^{3\oplus}$, ist nicht isolierbar.) Ein formal neutrales Gegenstück zu **1** liegt in Metallkomplexen von $\text{Me}_3\text{P}=\text{C}(\text{PMe}_2)_2$ vor, hierüber soll an anderer Stelle berichtet werden¹⁰⁾.

Mein Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die gewährte Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Arbeitsoperationen wurden unter Inertgas durchgeführt, Lösungsmittel wurden entsprechend vorbehandelt.

IR-Spektren: Perkin-Elmer 577. – NMR-Spektren: Jeol FX-60 (^1H , ^{13}C) bzw. Bruker HX-90 (^{31}P).

Tris(dimethylthiophosphinyl)methan (4): Eine Lösung von 2.0 g (10.0 mmol) **5**⁵⁾ in 60 ml THF wird mit 10 ml 1 N t-BuLi-Lösung bei -20°C versetzt. Nach 5 h bei 20°C wird die erhaltene Lösung langsam zu einer Lösung von 1.28 g (10.0 mmol) $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ in 40 ml THF bei -20°C getropft. Es wird 2 h bei 20°C gerührt, dann das THF i. Vak. entfernt. Den Rückstand behandelt man mit 20 ml Wasser und entfernt dieses bei 60°C i. Vak. (10^{-3} Torr, 2 h). Der Rückstand wird mit Toluol extrahiert, beim Abkühlen kristallisieren farblose Nadeln. Ausb. 1.2 g (41%), Schmp. $240-243^\circ\text{C}$. – MS: $M^+ m/e = 292$. – IR (Nujol): 589 st, 578 st, 568 cm^{-1} st $\nu(\text{P}=\text{S})$.

$\text{C}_7\text{H}_{19}\text{P}_3\text{S}_3$ (292.3) Ber. C 28.76 H 6.55 P 31.79 Gef. C 28.72 H 6.51 P 31.56

Tetramethylphosphonium-tris(dimethylthiophosphinyl)methanid (2a): Zu 0.58 g (2.0 mmol) **4** in 30 ml THF tropft man bei 0°C 0.25 g (2.7 mmol) Me_3PCH_2 in 20 ml THF. Der entstandene Niederschlag wird auf einer Fritte gesammelt und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.75 g (97%), Zers.-P. $> 215^\circ\text{C}$. – IR (Nujol): $568\text{ st}, 557\text{ cm}^{-1}\text{ st } \nu(\text{P}=\text{S})$. – NMR (CD_3OD , $+25^\circ\text{C}$): ^1H : $\delta\text{P}(\text{S})\text{CH}_3 + 2.49$ („filled-in-doublet“, $N = 14.3$), $\delta\text{PCH}_3 + 2.15\text{ d}$ (15.5). – $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$: $\delta\text{P}(\text{S})\text{CH}_3 + 35.83\text{ s}, \delta\text{PCH}_3 + 24.04\text{ s}$. – $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$: $\delta\text{P}(\text{S})\text{CH}_3 + 31.27$ (6-Linien-Multiplett, $N = 93.7$), $\delta\text{PCH}_3 + 9.44\text{ d}$ (56.6).

$\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{P}_4\text{S}_3$ (382.4) Ber. C 34.55 H 7.91 P 32.40 Gef. C 34.25 H 7.71 P 31.97

Lithium-tris(dimethylthiophosphinyl)methanid (2b): Analog zu **2a** erhält man aus **4** mit t-BuLi einen farblosen Feststoff, Ausb. 0.27 g (76%), Zers.-P. 260°C. – IR (Nujol): 603 sst, 547 cm⁻¹ st ν(P=S).

C₇H₁₈LiP₃S₃ (298.3) Ber. C 28.19 H 6.08 Gef. C 28.42 H 6.17

Chlorquecksilber-tris(dimethylthiophosphinyl)methanid (6): 0.3 g (1.0 mmol) **2b** und 0.27 g (1.0 mmol) HgCl₂ werden in 30 ml THF 2 h gerührt. Der erhaltene gelbliche Niederschlag wird abfiltriert, 2mal mit THF gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.47 g (89%), Zers.-P. > 220°C. – IR (Nujol): 567 st, 504 cm⁻¹ m ν(P=S).

C₇H₁₈ClHgP₃S₃ (527.4) Ber. C 15.94 H 3.44 Gef. C 15.20 H 3.03

1) XIII. Mitteil.: Lit.^{2c)}.

2) 2a) H. H. Karsch, B. Zimmer-Gasser, D. Neugebauer und U. Schubert, *Angew. Chem.* **91**, 519 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 484 (1979); – 2b) H. H. Karsch, *Z. Naturforsch., Teil B* **34**, 1178 (1979). – 2c) B. Zimmer-Gasser, D. Neugebauer, U. Schubert und H. H. Karsch, *Z. Naturforsch., Teil B* **34**, 1267 (1979).

3) H. H. Karsch, *Z. Naturforsch., Teil B* **34**, 1171 (1979).

4) H. H. Karsch, U. Schubert und D. Neugebauer, *Angew. Chem.* **91**, 518 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 484 (1979).

5) H. H. Karsch, *Z. Naturforsch., Teil B* **34**, 31 (1979).

6) K. Issleib und H. P. Abicht, *J. Prakt. Chem.* **312**, 456 (1970).

7) S. O. Grim, L. C. Satek und J. D. Mitchell, *Z. Naturforsch., Teil B* **35**, 832 (1980).

8) S. O. Grim und E. D. Walton, *Phosphorus Sulfur* **9**, 123 (1980).

9) Zur Gleichgewichtsreaktion von Me₃PCH₂ mit CH₃OH siehe: H. Schmidbaur und H. Stühler, *Chem. Ber.* **107**, 1420 (1974).

10) H. H. Karsch, *Chem. Ber.*, Manuskript eingereicht.

[281/81]