

Notizen

Gemischte Schwefeldiimide mit Phosphino- und Arsinosubstituenten

Max Herberhold*, Wolfgang Ehrenreich, Wolfgang Bühlmeyer und Karlheinz Guldner

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth,
Postfach 3008, D-8580 Bayreuth

Eingegangen am 24. September 1985

Mixed Sulfur Diimides Containing Phosphino and Arsino Substituents

The symmetrically substituted sulfur diimides $t\text{Bu}_2\text{E}-\text{NSN}-\text{EtBu}_2$ ($\text{E} = \text{P}$ (**1a**), As (**1b**)) can be cleaved to give the mono-potassium salts $[t\text{Bu}_2\text{E}-\text{NSN}]\text{K}$ ($\text{E} = \text{P}$ (**2a**), As (**2b**)). The salt **2a** reacts with $t\text{Bu}_2\text{AsCl}$ providing the mixed sulfur diimide $t\text{Bu}_2\text{P}-\text{NSN}-\text{As}t\text{Bu}_2$ (**3**). Chalcogens such as sulfur, selenium, and tellurium add specifically at the phosphorus atom of **3** to form $t\text{Bu}_2\text{P}(\text{Y})-\text{NSN}-\text{As}t\text{Bu}_2$ ($\text{Y} = \text{S}$ (**4a**), Se (**4b**), Te (**4c**)).

Die beiden Schwefeldiimide $\text{S}(\text{N}-\text{PtBu}_2)_2$ (**1a**) und $\text{S}(\text{N}-\text{As}t\text{Bu}_2)_2$ (**1b**), die aus dem Salz K_2SN_2 und dem jeweiligen Di-*tert*-butylelementchlorid $t\text{Bu}_2\text{ECl}$ ($\text{E} = \text{P}$, As) zugänglich sind¹⁾, unterscheiden sich deutlich in ihrer Reaktivität:

a) In Gegenwart dreikerniger Osmiumcluster fragmentiert **1a** leichter an einer der beiden $\text{S}=\text{N}$ -Bindungen als **1b**^{2,3)}. Dagegen unterliegt **1b** offenbar leichter als **1a** einer Spaltung der $\text{E}-\text{N}$ -Bindung⁴⁾.

b) Bei der Addition an die (Cyclopentadienyl)metallhydride $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{H}$ ($\text{M} = \text{Cr}$, Mo , W ; $\text{Cp} = \eta^5\text{-cyclopentadienyl}$)⁵⁾ reagiert **1a** viel rascher als **1b**.

c) Während **1a** Schwefel, Selen oder Tellur bereits unterhalb 0°C an die beiden Phosphoratome anlagert, läßt sich **1b** auch unter drastischeren Bedingungen nicht in Addukte dieser Chalkogene überführen⁶⁾.

Im folgenden berichten wir nun über die Synthese des gemischten Schwefeldiimids $t\text{Bu}_2\text{P}-\text{NSN}-\text{As}t\text{Bu}_2$ (**3**) und dessen Reaktion mit Chalkogenen.

Darstellung der Salze $[t\text{Bu}_2\text{E}-\text{NSN}]\text{K}$ ($\text{E} = \text{P}$ (**2a**), As (**2b**))

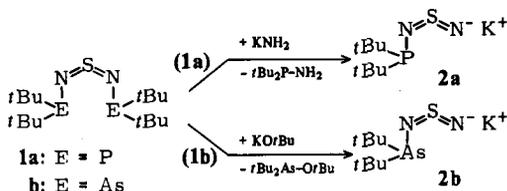
Die Monokalium-Salze **2a,b** sollten sich aus den symmetrisch substituierten Schwefeldiimidinen $\text{S}(\text{N}-\text{EtBu}_2)_2$ **1a,b** durch nucleophile Spaltung entweder der $\text{E}-\text{N}$ -Bindung (mit $\text{KO}t\text{Bu}$) oder der $\text{S}=\text{N}$ -Bindung (mit KNH_2) herstellen lassen. Die Reaktion mit Kaliumamid ist eine „Umimidierung“, wie sie bereits zur Darstellung der Monokalium-Salze $[t\text{Bu}-\text{NSN}]\text{K}$ und $[\text{Me}_3\text{Si}-\text{NSN}]\text{K}$ aus den entsprechenden Schwefeldiimidinen $\text{S}(\text{N}-t\text{Bu})_2$ bzw. $\text{S}(\text{N}-\text{SiMe}_3)_2$ angewandt wurde⁷⁾.

Da die $\text{As}-\text{N}$ -Bindung in **1b** leicht gespalten wird, läßt sich das Salz $[t\text{Bu}_2\text{As}-\text{NSN}]\text{K}$ (**2b**) bei der Reaktion mit Kalium-*tert*-butylat glatt erhalten. Dagegen muß bei der Synthese von **2a** die Umimidierung mit Kaliumamid gewählt werden, die über die Spaltung einer $\text{S}=\text{N}$ -Doppelbindung in **1a** verläuft.

Chem. Ber. **119**, 1424–1428 (1986)

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1986

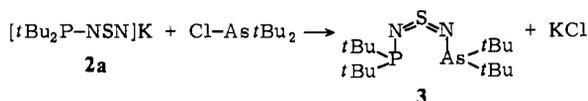
0009–2940/86/0404–1424 \$ 02.50/0



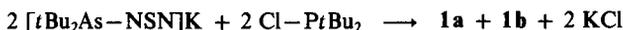
Die Salze **2a** und **b** sind blaßgelbe, hydrolyse-empfindliche Pulver, die nur unter Schutzgas bei Raumtemperatur längere Zeit aufbewahrt werden können. Entsprechend ihrem Salzcharakter sind sie in Kohlenwasserstoffen unlöslich; sie lösen sich jedoch sehr gut in Ethern wie Tetrahydrofuran oder 1,2-Dimethoxyethan.

Darstellung des gemischten Schwefeldiimids **3** und seiner Addukte mit Chalkogenen (**4a–c**)

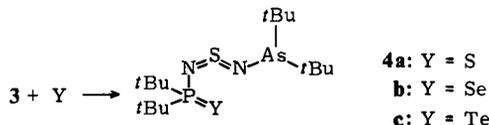
Das gemischte Phosphino/Arsino-Schwefeldiimid **3** kann über das Salz **2a** erhalten werden:



Bei der entsprechenden Umsetzung des Salzes **2b** wird dagegen eine Arsen-Stickstoff-Bindung gespalten, und es entsteht ein Gemisch der beiden symmetrisch substituierten Schwefeldiimide **1a,b**:



Wie bereits beschrieben⁶⁾, reagiert von den beiden symmetrisch substituierten Schwefeldiimiden **1a,b** nur Bis(di-*tert*-butylphosphino)schwefeldiimid (**1a**) mit Chalkogenen zu 1:2-Addukten. Bei der Umsetzung von **3** mit Schwefel, Selen oder Tellur tritt die Addition erwartungsgemäß nur am Phosphoratom ein, und es entstehen die 1:1-Addukte **4a–c**.



Die Schwefeldiimide **3** und **4a–c** sind kristalline Feststoffe, die sich in Kohlenwasserstoffen und Ethern gut lösen. Das Tellur-Derivat **4c** zersetzt sich bei Raumtemperatur sowohl im Festzustand als auch in Lösung langsam unter Tellurabscheidung.

Spektroskopische Charakterisierung

In den IR-Spektren der neuen Schwefeldiimide **2a,b, 3** und **4a–c** tritt die Bande der antisymmetrischen Valenzschwingung, $\nu_{\text{as}}(\text{NSN})$, im typischen Bereich zwischen 1100 und 1250 cm^{-1} mit hoher Intensität auf. Die Absorption der symmetrischen Valenzschwingung, $\nu_{\text{s}}(\text{NSN})$, wird im allgemeinen um 100–150 cm^{-1} tiefer mit geringerer Intensität beobachtet; im Falle der Salze **2a** und **b** konnte sie nur versuchsweise zugeordnet werden.

Tab. 1. IR- und NMR-Daten

Schwefel- diimid Nr.	IR ^{a)} [cm ⁻¹]		¹ H-NMR ^{b)} δ-Werte		¹³ C-NMR ^{b)} δ-Werte			³¹ P-NMR ^{b)} δ-Werte	
	ν _{as}	ν _s	δBu ₃ P [² J(P,H)]	δBu ₃ As	PC(CH ₃) ₃ [¹ H(P,C)]	PC(CH ₃) ₃ [² J(P,C)]	AsC(CH ₃) ₃		AsC(CH ₃) ₃
<u>1a</u> ¹⁾	1170	1070	1.16d [11.8]	-	35.4d [24.8]	28.4d [16.2]	-	-	93.4
<u>1b</u> ¹⁾	1165	1060	-	1.18s	-	-	38.5	28.5	-
<u>2a</u>	1195 ^{c)}	1076(?)	1.00d ^{d)} [11.0]	-	34.0d ^{d)} [22.0]	29.2d [14.6]	-	-	64.8 ^{d)}
<u>2b</u>	1202 ^{c)}	1078(?)	-	1.19s ^{d)}	-	-	38.9 ^{d)}	28.9	-
<u>3</u>	1164	1069	1.16d [11.7]	1.19s	35.2d [25.6]	28.3d [13.7]	38.7	28.6	94.7
<u>4a</u>	1165	1059	1.27d [16.0]	1.12s	39.5d [56.4]	27.2d [1.3]	39.5	28.6	93.8
<u>4b</u>	1161	1054	1.28d [16.4]	1.11s	39.9d [46.2]	27.5d [1.5]	39.5	28.6	92.4
<u>4c</u>	1159	1053	1.25d [16.6]	1.09s	40.0d [32.5]	27.9d [2.5]	39.8	28.6	(65.7) ^{e)}

^{a)} KBr, wenn nicht anders angegeben. — ^{b)} [D₈]Toluol, wenn nicht anders angegeben. Chemische Verschiebungen in δ-Werten [ppm], Kopplungskonstanten J in [Hz]. — ^{c)} Nujol. — ^{d)} [D₈]THF. — ^{e)} Messung bei -30°C.

Tab. 2. Massenspektren von 3 und 4a-c

	δBu ₃ P-NSN-As δBu ₃		δBu ₃ P(Y)-NSN-As δBu ₃			
	m/z	(I _{rel.} , %)	Y = S (4a)	Y = Se (4b) ^{a)}	Y = Te (4c) ^{b)}	
	m/z	(I _{rel.} , %)	m/z	(I _{rel.} , %)	m/z	(I _{rel.} , %)
SN ₂ P(Y)As δBu ₃ H ⁺ (M ⁺ +1)			427	(3.9)	475	(6.6)
SN ₂ PAs δBu ₃ H ⁺	395	(2.3)				395 (0.7)
SN ₂ P(Y)As δBu ₃ ⁺			369	(97.0)	417	(66.7)
SN ₂ PAs δBu ₃ ⁺	337	(42.7)				337 (23.2)
SN ₂ P(Y)As δBu ₂ H ⁺			313	(37.1)	361	(27.0)
SN ₂ PAs δBu ₂ H ⁺	281	(100)			281	(2.0)
SN ₂ P(Y)As δBuH ₂ ⁺			257	(28.5)	305	(21.2)
SN ₂ PAs δBuH ₂ ⁺	225	(28.0)			225	(2.0)
SN ₂ P(Y)AsH ₃ ⁺			201	(28.5)	249	(24.5)
SN ₂ PAsH ₃ ⁺	169	(27.3)			169	(3.9)
C ₂ H ₅ ⁺	57	(86.0)	57	(100)	57	(100)

^{a)} Bezogen auf ⁸⁰Se. — ^{b)} Bezogen auf ¹³⁰Te.

In Tab. 1 sind neben den IR-Frequenzen ν_{as} und ν_s auch die ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-spektroskopischen Daten der untersuchten Schwefeldiimide zusammengestellt.

In den Massenspektren (Tab.2) ist neben der Abspaltung von Isobutan (m/z = 58) und Isobuten (m/z = 56) bei den Chalkophosphinyl-Derivaten 4a-c auch der Verlust des Chalkogens zu beobachten, der in der Reihe 4a-c zunehmend an Bedeutung gewinnt.

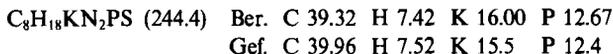
Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Argon als Schutzgas durchgeführt. Die Lösungsmittel waren absolut und mit Argon gesättigt. — IR-Spektren: Beckman 4240. — NMR-Spektren: Jeol FX 90Q (^1H : Restprotonensignal von $[\text{D}_8]$ Toluol, $\delta(\text{CD}_2\text{H}) = 2.09$ bzw. $[\text{D}_8]$ Tetrahydrofuran, $\delta(-\text{OCDH}-) = 3.58$ als interner Standard; ^{13}C : Lösungsmittelsignal von $[\text{D}_8]$ Toluol, $\delta = 20.4$ bzw. $[\text{D}_8]$ Tetrahydrofuran, $\delta = 67.4$ als interner Standard; ^{31}P : wäßrige Lösung von H_3PO_4 in D_2O , $\delta = 0$, als externer Standard). — Massenspektren: Varian MAT CH 7 (Direkteinlaß, EI-Ionenquelle, 70 eV).

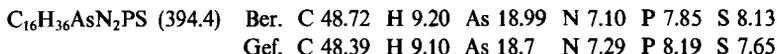
Die Synthese der Ausgangsverbindungen **1a**, **b** wurde bereits beschrieben¹⁾.

Kalium-(di-tert-butylphosphino)schwefeldiimid (2a): Eine Lösung von 2.0 g (5.7 mmol) **1a** in 20 ml Toluol wird mit 0.31 g (5.7 mmol) frisch bereitetem Kaliumamid versetzt und 6 h bei Raumtemp. gerührt. Dabei bildet sich ein gelber Niederschlag, und die Farbe der Reaktionsmischung hellt sich von rot nach orange auf. Durch Zugabe von 150 ml Pentan wird die Ausfällung von **2a** vervollständigt. Das Salz wird über eine mit Na_2SO_4 beschichtete Fritte abfiltriert, dreimal mit Pentan gewaschen und dann mit THF von der Fritte gelöst. Die THF-Lösung wird eingeeengt, **2a** wird durch Zugabe von Pentan ausgefällt, abgetrennt und i. Hochvak. getrocknet. Blaßgelbes, hydrolyse-empfindliches Pulver, Zers. oberhalb 200°C, Ausb. 1.0 g (70%).



Kalium-(di-tert-butylarsino)schwefeldiimid (2b): Eine Lösung von 0.50 g (1.14 mmol) **1b** in 30 ml 1,2-Dimethoxyethan (DME) wird mit der äquimolaren Menge Kalium-*tert*-butylat, KOtBu (ca. 0.8 M Lösung in DME) versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt, wobei sich die Farbe von orange nach gelb aufhellt. Die Reaktionslösung wird i. Vak. eingeeengt und das Salz **2b** mit Pentan ausgefällt. Nach Dekantieren der überstehenden Lösung wird der Niederschlag noch dreimal mit Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Blaßgelbes, hydrolyse-empfindliches Pulver, Zers. oberhalb 200°C. Ausb. 0.26 g (79%).

(Di-tert-butylarsino)(di-tert-butylphosphino)schwefeldiimid (3): Eine Lösung von 1.0 g (4.1 mmol) **2a** in 50 ml THF wird auf -40°C gekühlt und unter Rühren im Laufe von 10 min tropfenweise mit einer Lösung von 0.92 g (4.1 mmol, 0.74 ml) $t\text{Bu}_2\text{AsCl}$ in 10 ml THF versetzt. Die zunächst gelbe Lösung färbt sich dabei intensiv rot. Danach wird langsam auf Raumtemp. gebracht und anschließend noch 1 h gerührt. THF wird abgezogen und der Rückstand mit 200 ml Pentan extrahiert. Der rote Extrakt wird über Na_2SO_4 filtriert, das Filtrat zur Trockne eingeeengt und der Rückstand aus Acetonitril/Diethylether bei -30°C kristallisiert. Rote Kristalle, Schmp. 49°C. Ausb. 1.2 g (74%).



Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Schwefeldiimide 4a–c: Eine auf 0°C gekühlte Lösung von 0.20 g (0.50 mmol) **3** in 20 ml THF wird mit der äquivalenten Menge Schwefel, Selen oder mit einem doppelten Überschuß an Tellur versetzt und bei 0°C gerührt. Nach 1 h (im Falle des Tellurs 5 h) wird das Lösungsmittel i. Hochvak. abgezogen. Der Rückstand wird mit 100 ml Pentan extrahiert und der Extrakt über Na_2SO_4 filtriert. (Im Falle des Tellurs müssen alle Operationen bei 0°C ausgeführt werden.) Die klare Pentanlösung wird stark eingeeengt und das Schwefeldiimid bei -30°C kristallisiert.

(*Di-tert-butylarsino*)(*di-tert-butylthiophosphinyl*)schwefeldiimid (**4a**): Gelbe Kristalle, Schmp. 65–67°C, Ausb. 0.16 g (75%).

$C_{16}H_{36}AsN_2PS_2$ (426.5) Ber. C 45.06 H 8.51 As 17.57 N 6.57 P 7.26 S 15.03
Gef. C 44.75 H 8.60 As 17.2 N 6.56 P 7.25 S 14.4

(*Di-tert-butylarsino*)(*di-tert-butylselenophosphinyl*)schwefeldiimid (**4b**): Orangefarbene Kristalle, Schmp. 71°C, Ausb. 0.19 g (80%).

$C_{16}H_{36}AsN_2PSSe$ (473.4) Ber. C 40.59 H 7.67 As 15.83 N 5.92 P 6.54 S 6.77 Se 16.68
Gef. C 40.44 H 7.74 As 15.0 N 6.10 P 7.02 S 6.22 Se 16.4

(*Di-tert-butylarsino*)(*di-tert-butyltellurophosphinyl*)schwefeldiimid (**4c**): Braune Kristalle, Ausb. 0.18 g (69%).

CAS-Registry-Nummern

1a: 86306-1B-5 / **1b**: 91173-29-4 / **2a**: 99798-31-9 / **2b**: 99798-32-0 / **3**: 99808-59-0 / **4a**: 99798-33-1 / **4b**: 99798-34-2 / **4c**: 99798-35-3

- ¹⁾ M. Herberhold, W. Ehrenreich und K. Guldner, Chem. Ber. **117**, 1999 (1984).
- ²⁾ W. Ehrenreich, M. Herberhold, G. Süß-Fink, H.-P. Klein und U. Thewalt, J. Organomet. Chem. **248**, 171 (1983).
- ³⁾ W. Ehrenreich, M. Herberhold, G. Herrmann, G. Süß-Fink, A. Gieren und T. Hübner, J. Organomet. Chem., im Druck.
- ⁴⁾ G. Süß-Fink, K. Guldner, M. Herberhold, A. Gieren und T. Hübner, J. Organomet. Chem. **279**, 447 (1985).
- ⁵⁾ M. Herberhold, W. Ehrenreich, K. Guldner, W. Jellen, U. Thewalt und H.-P. Klein, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 1383 (1983).
- ⁶⁾ M. Herberhold, W. Ehrenreich, A. Gieren, H. Betz und T. Hübner, Chem. Ber. **118**, 1476 (1985).
- ⁷⁾ D. Hänssgen und B. Ross, Z. Anorg. Allg. Chem. **473**, 80 (1981).

[215/85]