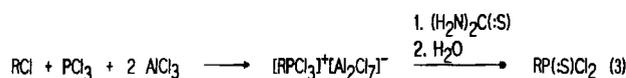


Phosphortrichlorid und Aluminiumchlorid unter Zusatz von Thioharnstoff) ausgenutzt¹⁰⁾. Die wäßrige Aufarbeitung führt zur Zerstörung des Aluminiumchlorid-Komplexes unter Freisetzung von Alkylthiophosphonyldichlorid [Gl. (3)].

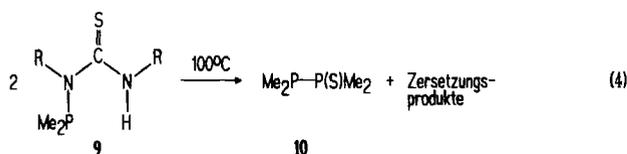


Tetraphenyldiphosphanmonosulfid (7) ist bekannt. Es konnte aus Tetraphenyldiphosphan mit elementarem Schwefel dargestellt werden und wurde durch Schmelzpunkt und Elementaranalyse charakterisiert¹¹⁾. ³¹P-NMR-Daten für 7 finden sich in einem Übersichts-Artikel über Diphosphanmonoxide und -sulfide²⁾.

Den ersten Hinweis auf die Bildung des zu 7 isomeren Bis(diphenylphosphan)sulfids (8) erhielten Abel und Mitarbeiter¹²⁾ bei der Umsetzung von Hexamethylcyclotrisilathian mit Chlordiphenylphosphan durch das IR-Spektrum.

Bildung von Tetramethyldiphosphanmonosulfid (10)

Beim Versuch der Destillation des *N,N'*-Dimethylthioharnstoff-Derivates 9 bei 10⁻⁴ Torr und 100 °C Badtemperatur sublimierte ein farbloser Feststoff, Tetramethyldiphosphanmonosulfid (10) [Gl. (4)].



Verbindung 10 ist bekannt⁴⁾ und NMR-spektroskopisch untersucht worden¹³⁾.

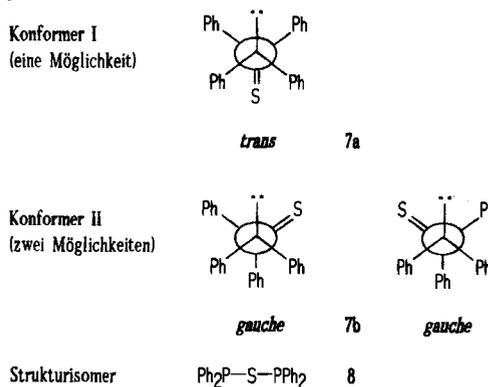
Spektroskopische Untersuchungen von 7, 8 und 10

Im ³¹P-NMR-Spektrum des nach Gl. (1) erhaltenen Reaktionsproduktes wurden ein Singulett und vier Dubletts beobachtet, von denen jeweils zwei die gleiche Kopplungskonstante aufweisen. Diese Tatsache läßt sich durch das Vorliegen zweier Konformere (7a und 7b) und eines Strukturisomeren (8) erklären (Schema 1). Die Resonanzen von 7a und 7b erschienen im Verhältnis von ca. 4:1.

Die Zuordnung der beiden verschiedenen ³¹P-Resonanzen von 7 (^λ3P und ^λ4P) erfolgte durch Vergleich mit Tetraphenyldiphosphan^{14,15)} [^δ(P) = -24] und Tetraphenyldiphosphandisulfid^{15,16)} [^δ(P) = 37.9]. Die Zuordnung der ³¹P-Resonanzen zum *trans*- und *gauche*-Konformer erfolgte anhand der Röntgenstrukturanalyse des Tetramethyldiphosphanmonosulfids (10). Im Kristall von 10 wurde die *trans*-Form gefunden. Dieser Befund steht im Gegensatz zu an

Tetraalkyldiphosphanen gemachten Beobachtungen, wo nur das *gauche*-Konformer gefunden wurde¹⁷⁾.

Schema 1



Ob die ¹J(PP)-Werte von 7 positiv oder negativ sind, läßt sich allein durch Vergleich mit den Daten ähnlicher Verbindungen nicht feststellen. Beispielsweise haben die elektronisch sehr verschiedenen Verbindungen F₂P-PF₂ und Ph₂P-P(C₆H₁₁)₂ sehr ähnliche ¹J(PP)-Werte (227 bzw. 224 Hz)¹⁸⁾.

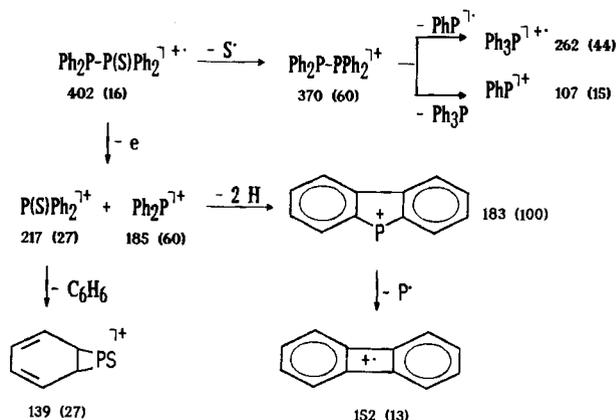
In Tab. 1 sind die ³¹P-NMR-Daten von 7, 8 und 10 aufgeführt.

Tab. 1. ³¹P-NMR-Daten der Konformere Ph₂P-P(S)Ph₂ (7a und 7b), des Strukturisomeren Ph₂P-S-PPh₂ (8) sowie von Me₂P-P(S)Me₂ (10)

Verbindung	δ(^λ 4P)	δ(^λ 3P)	¹ J(PP) [Hz]
7a	37.5	-21.5	230
7b ^{a)}	45.4	-12.2	253
8	-	25.1 ^{c)}	-
10 ^{b)}	38.0	-55.5	220

a) Lit.²⁾: ^λ4P, ^δ(P) = 44.1; ^λ3P, ^δ(P) = -14.1; ¹J(PP) = 249 Hz. -
 b) Lit.¹³⁾: ^λ4P, ^δ(P) = 35.6; ^λ3P, ^δ(P) = -58.7; ¹J(PP) = 220 Hz. -
 c) Vgl. Lit.¹⁾.

Schema 2. Fragmentierung im Massenspektrum von Ph₂P-P(S)Ph₂ (7)



Tetraphenyldiphosphanmonosulfid (7) wurde massenspektrometrisch bisher nicht untersucht. Mit dem Elektronenstoßverfahren

(EI/MS) wurden bei einer Temperatur von 100°C unter anderem die für Diphenylphosphanverbindungen¹⁹⁾ typischen Massenzahlen von $m/z = 185, 183$ und 152 beobachtet. Ein plausibler Fragmentierungsweg ist in Schema 2 mit Molekülmasse und Identität in Klammern angegeben.

Mit der Röntgenstrukturanalyse von **10** konnte die Frage, ob die Verbindung in der *gauche*- oder *trans*-Konfiguration vorliegt (siehe Schema 1), zumindest für den festen Zustand, geklärt werden.

In der Elementarzelle liegen diskrete $\text{Me}_2\text{P}-\text{P}(\text{S})\text{Me}_2$ -Moleküle vor (Abb. 1). Der kürzeste intermolekulare P-S-Abstand beträgt 423 pm. Die Konformation um die P-P-Bindung ist *trans* (Torsionswinkel z. B. $\text{C}1-\text{P}1-\text{P}2-\text{C}3 = 65^\circ$) mit dem S-Atom antiperiplanar zum freien Elektronenpaar. Bindungslängen und -winkel stimmen mit entsprechenden Werten in den verwandten Molekülen $\text{Me}_2\text{P}-\text{PMe}_2$ (mit kristallographischer Symmetrie $2/m^{20}$) und $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})-\text{P}(\text{S})\text{Me}_2$ (zwei Moleküle mit kristallographischer Symmetrie $2/m$ bzw. m^{21}) gut überein (Tab. 4). Jedoch sollte nicht übersehen werden, daß die Meßtemperaturen sehr unterschiedlich waren, und daß die unabhängigen Moleküle von $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})-\text{P}(\text{S})\text{Me}_2$ erhebliche Unterschiede aufwiesen.

In Abb. 2 ist die Struktur von **10** in einer Art Newman-Projektion gezeigt, in der die Anordnung leicht als *trans*-Konformer zu erkennen ist.

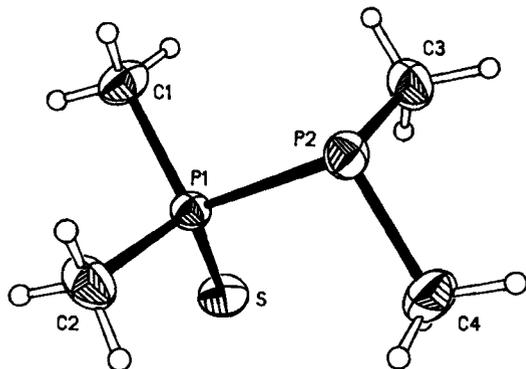


Abb. 1. Das Molekül von $\text{Me}_2\text{P}-\text{P}(\text{S})\text{Me}_2$ (**10**) im Kristall. C- und P-Atome als Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffradien willkürlich

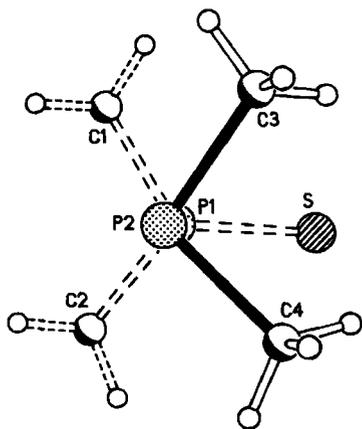


Abb. 2. Das Molekül von $\text{Me}_2\text{P}-\text{P}(\text{S})\text{Me}_2$ (**10**) in einer Art Newman-Projektion

Für das Phenyl-Derivat **7** wurden das *gauche*- und *trans*-Konformer beobachtet, während für das Methyl-Derivat **10** NMR-spektroskopisch und durch die Röntgenstrukturanalyse auch für den fe-

sten Zustand nur das *trans*-Konformer nachgewiesen werden konnte.

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter (pm^2) von $\text{Me}_2\text{P}-\text{P}(\text{S})\text{Me}_2$ (**10**). Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

Atom	x	y	z	U(eq)
P(1)	6635.1(4)	4115.1(1)	2429.6(3)	224(1)
P(2)	8172.8(4)	3243.0(2)	4273.7(3)	276(1)
S	3494.4(4)	4169.2(2)	2223.3(4)	342(1)
C(1)	7608(2)	3813.1(8)	547(1)	349(3)
C(2)	7920(2)	5086.0(7)	2976(2)	383(3)
C(3)	6860(2)	2306.4(7)	3408(2)	412(4)
C(4)	6505(2)	3439.8(9)	5901(1)	428(4)

Tab. 3. Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^\circ$) von $\text{Me}_2\text{P}-\text{P}(\text{S})\text{Me}_2$ (**10**)

Bindungslängen		Bindungswinkel	
P(1)-P(2)	220.2 (1) 221.1	P(2)-P(1)-S	115.8 (1)
P(1)-S	197.0 (1) 197.9	S-P(1)-C(1)	113.1 (1)
P(1)-C(1)	180.3 (1) 181.2	S-P(1)-C(2)	113.4 (1)
P(1)-C(2)	180.3 (1) 181.3	P(1)-P(2)-C(3)	97.7 (1)
P(2)-C(3)	183.0 (1) 184.0	C(3)-P(2)-C(4)	98.8 (1)
P(2)-C(4)	183.4 (1) 184.3	P(2)-P(1)-C(1)	104.1 (1)
		P(2)-P(1)-C(2)	104.5 (1)
		C(1)-P(1)-C(2)	104.9 (1)
		P(1)-P(2)-C(4)	98.3 (1)

(2. Spalte: librationskorrigierte Werte)

Tab. 4. Bindungslängen (pm, ohne Librationskorrektur) und -winkel ($^\circ$) für $\text{Me}_2\text{P}-\text{PMe}_2^{20}$, $\text{Me}_2\text{P}-\text{P}(\text{S})\text{Me}_2$ (diese Arbeit) und $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})-\text{P}(\text{S})\text{Me}_2^{21}$. Meßtemperaturen: -155°C , -75°C , Raumtemp.

	P-P	P-S	P-C	P-P-C	C-P-C	C-P-S	P-P-S
Me_4P_2	221.2		183.8	98.3	98.8		
$\text{Me}_4\text{P}_2\text{S}$	$\lambda^4\text{P}$	220.2	197.0	180.3	104.1	104.9	113.1
				180.3	104.5		113.4
	$\lambda^3\text{P}$			183.0	97.7	98.8	
				183.4	98.3		
$\text{Me}_4\text{P}_2\text{S}_2$	1.Molekül	224.5	195.1	180	105.6	103.5	115.0
	2.Molekül	216.1	197.0	182	104.7	106.6	114.0
			196.5	182	103.9	103.9	115.9

Wir danken den Firmen *BASF AG*, *Bayer AG*, *Hoechst AG* und *Stauffer Chemical Co.* für die Bereitstellung von Chemikalien und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden unter trockenem und sauerstofffreiem Stickstoff²²⁾ durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrock-

net²³). — NMR-Spektren: Spektrometer AC 200, Firma Bruker, ¹H (200 MHz), ¹³C (50.3 MHz) und ³¹P (81.0 MHz).

Tetraphenyldiphosphanmonosulfid (7)

a) Aus Thioharnstoff (1) und Chlordiphenylphosphan: In einem 1-l-Dreihalskolben wurden 10 g (0.131 mol) 1 und 41 g (0.409 mol) Triethylamin in 300 ml Diethylether/Tetrahydrofuran (5:1) mit Hilfe eines KPG-Rührers suspendiert. Bei -20°C wurden 28.4 g (0.129 mol) Chlordiphenylphosphan innerhalb 0.5 h zugegeben. Es wurde noch 5 h bei Raumtemp. gerührt, vom Niederschlag (Triethylammoniumchlorid und einem in Wasser schwerlöslichen Rückstand) abfiltriert und eingeeengt. Danach wurde aus 50 ml Dichlormethan umkristallisiert. Ausb. 13.0 g (25%), Schmp. 138°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.06–8.06 (m). — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 45.36 [d, ¹J(PP) = 253 Hz, Isomer II], -12.21 [d, ¹J(PP) = 253 Hz, Isomer I], 37.54 [d, ¹J(PP) = 230 Hz, Isomer I], -21.48 [d, ¹J(PP) = 230 Hz, Isomer I] [Lit.²⁹ δ = 44.1 (d, ¹J(PP) = 249 Hz], -14.1 (d, ¹J(PP) = 249 Hz). — MS (70 eV, 100°C): m/z (%) = 402 (16) [M⁺], 370 (60) [M⁺ - S], 262 (44) [PPh₃⁺], 217 (27) [Ph₂PS⁺], 185 (60) [Ph₂P⁺], 108 (15) [PhP⁺].

C₂₄H₂₀P₂S (402.4) Ber. C 71.63 H 5.37 P 15.39
Gef. C 72.42 H 5.17 P 15.44

b) Aus N,N'-Bis(trimethylsilyl)thioharnstoff (2) und Chlordiphenylphosphan: Zu einer Lösung von 12.95 g (58.7 mmol) 2 in 250 ml Diethylether/Tetrahydrofuran (4:1) und 11.40 g (112.9 mmol) Triethylamin wurden unter Rühren innerhalb von 30 min 12.95 g (58.7 mmol) Chlordiphenylphosphan getropft. Die Temperatur wurde bei -20°C gehalten. Anschließend wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt, vom Triethylammoniumchlorid abfiltriert und die Lösung bei vermindertem Druck destilliert, wobei 2.3 g (51%) Bis(trimethylsilyl)carbodiimid (4) (¹H-, ¹³C-NMR-Spektrum) mit Sdp. 51°C/7 Torr erhalten wurden. Der Rückstand wurde aus 20 ml Dichlormethan umkristallisiert. In der Kälte (-20°C) kristallisierten 3.3 g (51%) 2 (¹H-NMR-Spektrum, Schmp.). Die überstehende Lösung wurde auf die Hälfte ihres Volumens eingeeengt, und es kristallisierten bei -20°C 4.9 g (41%) 7 (³¹P-NMR-Spektrum).

N-(Dimethylphosphino)-N,N'-dimethylthioharnstoff (9). Thermische Zersetzung von 9 zu Tetramethyldiphosphanmonosulfid (10): Zu einer Lösung von 6.55 g (62.9 mmol) N,N'-Dimethylthioharnstoff in 300 ml Diethylether/Tetrahydrofuran (2:1) und 13.6 g (135 mmol) Triethylamin wurden bei -40°C innerhalb 1 h 5.3 g (65.0 mmol) Chlordiphenylphosphan in 100 ml Diethylether gegeben. Die auf Raumtemp. gebrachte Reaktionslösung wurde noch 1 h gerührt. Anschließend wurde vom Triethylammoniumchlorid-Niederschlag abfiltriert und die Lösung vom Lösungsmittel befreit. Es wurden 6.9 g des öligen Rohproduktes 9 erhalten. Bei 5 · 10⁻³ Torr und 100°C Badtemp. wurde destilliert, dabei erstarrte das Produkt 10 in der Destillationsbrücke. Ausb. 1.5 g (15%) 10. — Daten von 9: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.94 [d, ²J(PH) = 5.4 Hz, P(CH₃)₂], 2.60 [d, ³J(HH) = 4.5 Hz, N(H)CH₃], 2.84 (s, NCH₃), 7.2–7.3 (breit, NH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.26 [d, ¹J(PC) = 15.5 Hz, P(CH₃)₂], 31.83 [d, ⁴J(PC) oder ²J(PC) = 3.7 Hz], 32.11 [d, ²J(PC) oder ⁴J(PC) = 7.7 Hz], 187.22 [d, ²J(PC) = 16.5 Hz, C=S]. — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 27.13 (s). — Daten von 10: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.19 [dd, ²J(PH) = 17.2, ³J(PH) = 3.7 Hz, P(S)(CH₃)₂], 1.74 [dd, ²J(PH) = 5.7, ³J(PH) = 11.7 Hz, P(CH₃)₂]. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 7.79 [dd, ¹J(PC) = 17.2, ²J(PC) = 2.8 Hz, P(CH₃)₂], 20.56 [dd, ¹J(PC) = 46.1, ²J(PC) = 15.4 Hz, P(S)(CH₃)₂]. — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 37.98 [d, ¹J(PP) = 220 Hz, P(S)(CH₃)₂], -55.49 [d, ¹J(PP) = 220 Hz, P(CH₃)₂] [Lit.¹³ δ = 35.6 [d, ¹J(PP) = 220 Hz], -58.7 (d, ¹J(PP) = 220 Hz)].

Verbindung 10 kristallisierte innerhalb von 2 Monaten in einer abgeschmolzenen 5-ml-Glasampulle (Vakuum ca. 0.1 Torr) bei Raumtemperatur. — Kristalldaten: C₈H₁₂P₂S, M_r = 154.14, monoklin, Raumgruppe P2₁/n, a = 631.5(2), b = 1625.2(6), c = 812.0(2) pm, β = 97.64(2)°, V = 0.8340 nm³, Z = 4, D_x = 1.227 Mg · m⁻³, λ(Mo-K_α) = 71.069 pm, μ = 0.66 mm⁻¹, F(000) = 328, T = -95°C. — Datensammlung und -reduktion: Ein farbloses Prisma, ca. 0.65 × 0.6 × 0.25 mm, wurde mit Inertöl am Ende eines Glasfadens montiert und schnell in den Kaltgasstrom auf das Diffraktometer gebracht (Nicolet-P3-Diffraktometer mit LT-2 Tief-temperaturzusatz). Im 2θ-Bereich 6–55° wurden 3840 Intensitäten (eine Halbkugel) gemessen; nach Mittelung äquivalenter Reflexe verblieben 1928 unabhängige (R_{int} = 0.018), von denen 1791 mit F > 4σ(F) für alle Berechnungen verwendet wurden (Programmsystem XLS, geschrieben von G. M. Sheldrick). Die Orientierungsmatrix wurde anhand von 44 Reflexen im Bereich 2θ 20–23° verfeinert. — Strukturlösung und -verfeinerung: Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden in Differenz-Fourier-Synthesen gefunden; die Methylgruppen wurden als starre Gruppen verfeinert (C–H 96 pm, H–C–H 109.5°). Der endgültige R-Wert betrug 0.021, R_w = 0.022; Gewichtsschema w⁻¹ = σ²(F) + 0.00007 F²; 76 Parameter, S = 1.97, max. Δ/σ 0.005, max. Δρ 0.22 × 10⁻⁶ e · pm⁻³. Eine Librationskorrektur wurde unter Annahme eines starren Körpers durchgeführt (R_{lib} = 0.07). Atomkoordinaten sowie Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 2 und 3 zusammengestellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse (Temperaturfaktoren, Strukturparameter, H-Atom-Koordinaten, Torsionswinkel, Librationskorrektur) wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt; sie können von dort unter Angabe eines vollständigen Literaturzitats und der Registrierungsnummer CSD-54180, angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

1: 62-56-6 / 2: 13722-30-0 / 4: 1000-70-0 / 7: 26978-37-0 / 8: 1486-36-8 / 9: 126504-46-9 / 10: 26978-38-1 / Ph₂PCl: 1079-66-9 / N,N'-Dimethylthioharnstoff: 534-13-4

- V. L. Foss, P. L. Kukhmisterov, I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **52** (1982) 1054.
- I. F. Lutsenko, V. L. Foss, *Pure Appl. Chem.* **52** (1980) 917.
- V. L. Foss, Yu. A. Veits, P. L. Kukhmisterov, I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **47** (1977) 478.
- L. Maier, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24** (1962) 275.
- L. Maier, *Helv. Chim. Acta* **45** (1962) 271.
- R. Schmutzler, O. Stelzer, N. Weferling, *Chem. Ber.* **121** (1988) 391.
- S. Kleemann, E. Fluck, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **475** (1981) 137.
- H. Riffel, S. Kleemann, H. Hess, E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **508** (1984) 61.
- A. M. Kinnear, E. A. Perren, *J. Chem. Soc.* **1952**, 3437.
- M. P. Kaushik, R. Vaidyanathaswamy, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 2270.
- H. Matschiner, F. Krech, A. Steinert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **371** (1969) 256.
- E. W. Abel, D. A. Armitage, R. P. Bush, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5584.
- R. K. Harris, R. G. Hayter, *Can. J. Chem.* **42** (1964) 2282.
- W. Kuchen, H. Buchwald, *Chem. Ber.* **91** (1958) 2871.
- E. Fluck, K. Issleib, *Chem. Ber.* **98** (1965) 2674.
- W. Kuchen, H. Buchwald, *Angew. Chem.* **68** (1956) 791.
- H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, J. A. Nash, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 240.
- E. G. Finer, R. K. Harris, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 110.

- ¹⁹⁾ I. Granoth in *Topics in Phosphorus Chemistry*, Bd. 8, S. 41 ff, (E. J. Griffith, M. Grayson, Hrsg.), Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York 1976.
- ²⁰⁾ O. Mundt, H. Riffel, G. Becker, A. Simon, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43b** (1988) 952.
- ²¹⁾ J. D. Lee, G. W. Goodacre, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **27** (1971) 302.
- ²²⁾ D. F. Shriver, *The Manipulation of Air-sensitive Compounds*, S. 139ff., R. E. Krieger, Publishing Co., Malabar, Florida, Reprint 1982.
- ²³⁾ D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Paris, Braunschweig 1966.

[344/89]