

Zur Kenntnis des „Phosphormonosulfids“ (PS)_x

Angelika Frehn, Helmut Keck und Wilhelm Kuchen*

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf,
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

Eingegangen am 16. Januar 1990

Key Words: Phosphorus sulfides, ³¹P-NMR, MS / Thiophosphoryl bromide, dehalogenation of

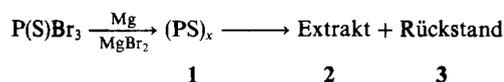
New Results Concerning the "Phosphorus Monosulfide" (PS)_x

The orange-yellow solid of approximate composition (PS)_x obtained by dehalogenation of P(S)Br₃ with Mg proved to be a mixture of phosphorus sulfides e.g. P₄S₃, P₄S₄, P₄S₅, P₄S₆, P₄S₇, and insoluble polymeric material. It is suggested that the latter

contains a network of triply connected P atoms, many of which are substituted by >P(S)-, >P-S-, or >P(S)-S- groups. The conclusions are based on the results of analytical, mass-spectrometric and ³¹P-NMR-spectroscopic findings.

Bei der Umsetzung von P(S)Br₃ mit Magnesium-Spänen in Ether entsteht ein dottergelbes, sehr feinteiliges Produkt der ungefähren stöchiometrischen Zusammensetzung (PS)_x¹⁾. Grünwald verbesserte die Darstellungsvorschrift für dieses „Phosphormonosulfid“, das Lösungsmittel hartnäckig inkludiert und stets noch geringe Mengen Magnesium und Brom enthält²⁾. Nachdem wir kürzlich mittels Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie zeigen konnten, daß neben PS₂ und P₂S₂ auch PS in der verdünnten Gasphase existent ist³⁾, haben wir das bei obiger Umsetzung entstehende Produkt erneut untersucht⁴⁾, und zwar mit spektroskopischen Methoden, die uns seinerzeit noch nicht zur Verfügung standen. Wir hofften, dadurch nähere Aussagen zur bislang noch unbekanntem Konstitution dieser Substanz machen zu können.

Hierzu stellten wir zunächst (PS)_x (**1**) nach Lit.²⁾ dar, wobei wir allerdings die dort angegebene Vorschrift etwas vereinfachten. **1** wurde sodann mit CS₂ extrahiert, wobei ein Extrakt (**2**) sowie ein unlöslicher Rückstand (**3**) resultierte.



1–3 wurden sodann analytisch sowie spektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse sind im folgenden zusammengefaßt.

(PS)_x (**1**): Das dottergelbe Produkt enthielt selbst nach 8 h im Vakuum bei 80°C noch geringe Mengen Lösungsmittel und wies in seiner Zusammensetzung das atomare Verhältnis P:S:(Br:C:H) = 1.00:0.96:(0.03:0.14:0.33) auf.

Die bei einer Proben temperatur von 160°C im Massenspektrum beobachteten Ionen sind in Tab. 1 aufgelistet. Es enthält u. a. Ionen, die hinsichtlich ihrer Zusammensetzung den Molekül-Ionen der Phosphorsulfide P₄S₃⁵⁾, P₄S₄⁶⁾, P₄S₅⁵⁾ und P₄S₇⁷⁾ entsprechen und alle Fragmente, die in den Spektren der genannten Verbindungen den Literaturangaben zufolge auftreten.

Extrakt (**2**): Durch Extraktion von **1** mit CS₂ während 80 h wurde in 60proz. Ausbeute, bezogen auf die Masse von eingesetztem **1**, ein hellgelber Feststoff **2** erhalten, der nach 8 h im Vakuum bei 80°C die Zusammensetzung P:S:(C:H) = 1.00:1.28:(0.16:0.45) besaß. Er war praktisch frei von Brom und Magnesium, enthielt aber offensichtlich noch Lösungsmittel.

Die bei einer Proben temperatur von 230°C im Massenspektrum beobachteten Ionen sind in Tab. 1 aufgeführt. Abgesehen von den

zum Teil verschiedenen Intensitäten sind die Spektren von **1** und **2** ähnlich.

Tab. 1. Die Massenspektren von **1**, **2**, **3** (Proben temperatur)

m/z	<u>1</u> (160° C)	<u>2</u> (230° C)	<u>3</u> (280° C)	Ion
62			12	[P ₂] ⁺
63	100	100	85	[PS] ⁺
64	5		3	[S ₂] ⁺
79	2		2	[Br] ⁺
80	5		7	[HBr] ⁺
93	3		5	[P ₃] ⁺
94	12	10	16	[P ₂ S] ⁺
95	6	7	6	[PS ₂] ⁺
96			6	[S ₃] ⁺
124			10	[P ₄] ⁺
125	28	29	82	[P ₃ S] ⁺
126	7	7	9	[P ₂ S ₂] ⁺
157	18	17	28	[P ₃ S ₂] ⁺
158	3	3	3	[P ₂ S ₃] ⁺
189	20	13	36	[P ₃ S ₃] ⁺
219			2	[P ₅ S ₂] ⁺
220	18	34	100	[P ₄ S ₃] ⁺
221	34	48	12	[P ₃ S ₄] ⁺
249			2	[P ₇ S] ⁺
250			3	[P ₆ S ₂] ⁺
251			5	[P ₅ S ₃] ⁺
252	18	7	61	[P ₄ S ₄] ⁺
282			3	[P ₆ S ₃] ⁺
284	14	20	7	[P ₄ S ₅] ⁺
314			17	[P ₆ S ₄] ⁺
316	6	9		[P ₄ S ₆] ⁺
344			3	[P ₈ S ₃] ⁺
348	2	4		[P ₄ S ₇] ⁺
438			3	[P ₁₀ S ₄] ⁺

Das ³¹P-NMR-Spektrum von **2** in CS₂ zeigte eine Vielzahl von Resonanzen, die unter Rückgriff auf Literaturdaten zumeist Phos-

phorsulfiden zugeordnet werden konnten. Ein Singulett bei $\delta_P = 202$ entspricht $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$ ⁶⁷⁾. Ein Dublett bei $\delta_P = -121$ bildet mit einem Quartett bei $\delta_P = 68$ das AX_3 -Spektrum des P_4S_3 ⁸⁻¹¹⁾ ($J = 71$ Hz). Zwei Singulett bei $\delta_P = 111$ und 85 liegen im gleichen Bereich wie die Triplets des P_4S_7 ¹²⁻¹⁴⁾, die vermutlich wegen ihrer sehr kleinen Kopplungskonstante ($J = 0.92$ Hz)¹⁴⁾ hier als Singulett erscheinen. Die Auflösung bei unseren Messungen betrug nämlich nur ca. 1 Hz. Multipletts mit insgesamt 32 Resonanzen bei $\delta_P = 234, 123-129$ und 92 lassen sich, wie Tab. 2 zeigt, durch Spektrensimulation mittels des Programms LAOCOON auf das AXYZ -System des P_4S_5 ¹²⁾ zurückführen.

Tab. 2. Aus dem ³¹P-NMR-Spektrum von **2** entnommene sowie mittels LAOCOON berechnete Daten für P_4S_5 ; Kopplungskonstanten: $J_{AX} = 27.9$, $J_{AY} = 19.1$, $J_{AZ} = 53.5$, $J_{XY} = -120.0$, $J_{XZ} = -293.0$, $J_{YZ} = -173.0$ Hz

Resonanzfrequenz gef. [Hz]	Resonanzfrequenz ber. [Hz]	Intensität	Chem. Verschiebung [ppm]
19010	19009.9	0.990	
18989	18989.4	0.994	
18983	18983.1	0.996	
18963	18962.6	1.001	$\delta_A = 234$
18957	18956.9	0.999	
18937	18937.5	1.004	
18929	18929.0	1.006	
18910	18909.6	1.010	
10549	10548.7	0.530	
10521	10520.8	0.515	
10430	10430.6	1.275	
10403	10402.7	1.281	$\delta_X = 127$
10280	10280.2	1.296	
10267	10266.5	0.312	
10261	10260.7	1.304	
10239	10239.7	0.279	
10162	10162.1	0.572	
10149	10148.4	1.883	
10143	10142.6	0.558	
10121	10121.6	1.899	
10093	10093.0	1.872	$\delta_Y = 125$
10072	10072.4	1.891	
9975	9974.9	0.281	
9954	9954.3	0.251	
7686	7686.3	1.183	
7633	7633.2	1.171	
7499	7499.0	0.981	
7445	7444.9	0.966	$\delta_Z = 92$
7404	7404.0	0.928	
7352	7352.1	0.916	
7217	7216.8	0.846	
7164	7163.8	0.840	

Desweiteren beobachtet man ein AM_2X -System mit den in Tab. 3 aufgeführten Resonanzen, das dem P_4S_6 ¹⁵⁾ zugeordnet werden kann.

Für das Vorliegen von $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$ ⁷⁾ in **2** spricht ein A_2MX -System mit folgenden chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten: $\delta_A = 208$, $\delta_M = 175$, $\delta_X = 86$, ${}^2J_{AM} = 18$, ${}^1J_{AX} = 169$, ${}^2J_{MX} = 50$ Hz. Diese Werte stimmen mit den Literaturdaten sehr gut überein. Ein A_2X_2 -System mit Triplets bei $\delta_P = 81$ bzw. 130 und einer

Kopplungskonstanten von $J = 45$ Hz ist vielleicht auf $\beta\text{-P}_4\text{S}_5$ ¹⁶⁾ zurückzuführen, für das unseres Wissens noch keine ³¹P-NMR-Daten bekannt sind. Die Signalgruppen bei $\delta_P = 151$ und 134 traten nur dann auf, wenn **1** vor der Extraktion mit CS_2 nicht getrocknet wurde. Sie könnten dem A_2B_2 -Spektrum des $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{Br}_2$ ^{17,18)} entsprechen, das bei 57°C schmilzt¹⁷⁾ und leicht flüchtig sein könnte.

Tab. 3. Das AM_2X -System des P_4S_6 im ³¹P-NMR-Spektrum von **2**

Resonanzfrequenz [Hz]	Kopplungskonstante [Hz]	Chem. Verschiebung [ppm]
16212		
16166	$J_{AM} = 46$	
16120		$\delta_A = 199$
16099		
16053	$J_{AX} = 113$	
16006		
14494		
14483	$J_{AM} = 46$	$\delta_M = 179$
14448	$J_{MX} = 11$	
14437		
4594		
4583	$J_{AX} = 113$	
4572		$\delta_X = 56$
4480		
4469	$J_{MX} = 11$	
4458		

Rückstand (3): Der nach Extraktion von **1** mit CS_2 verbliebene Rückstand (**3**) enthielt neben nicht umgesetztem Magnesium, das bei der Isolierung von **1** nicht vollständig abgetrennt werden konnte, folgende Elemente im atomaren Verhältnis $\text{P:S}(\text{Br:C:H}) = 1.00:0.66(0.04:0.10:0.31)$. Die massenspektrometrischen Befunde gibt Tab. 1 wieder. Basispeak ist hier $[\text{P}_4\text{S}_3]^{++}$, bei dem es sich vermutlich ausschließlich um ein Fragment-Ion handelt; denn das Phosphorsulfid P_4S_3 sollte nach der erschöpfenden Extraktion mit CS_2 aus **1** herausgelöst werden und damit in **3** nicht mehr vorhanden sein. Der Peak höchster Masse bei $m/z = 438$ läßt auf ein Ion $[\text{P}_{10}\text{S}_4]^{++}$ schließen, das möglicherweise in die Fragmente $[\text{P}_6\text{S}_4]^{++}$ und $[\text{P}_4]^{++}$ zerfällt. $[\text{P}_{10}\text{S}_4]^{++}$ selbst dürfte ebenfalls ein Fragment-Ion sein, und zwar einer unlöslichen Substanz, die nach unserer Vorstellung ein unregelmäßiges Netzwerk von >P-P -Gruppen enthält, in dem trivalente P-Atome häufig durch Gruppierungen wie >P(S)- bzw. >P-S- , >P(S)-S- ersetzt sind. Auf das Vorliegen derartiger Gruppierungen deutet eine Anzahl wenig ausgeprägter IR-Absorptionsbanden zwischen 700 und 400 cm^{-1} im Spektrum von **3** hin.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß das „Phosphormonosulfid“ ($\text{PS})_x$ eine uneinheitliche Substanz ist, die neben unlöslichen, hauptsächlich über P-P-Bindungen vernetzten polymeren Komponenten, in erster Linie Phosphorsulfide wie P_4S_3 , $\alpha\text{-P}_4\text{S}_4$, $\beta\text{-P}_4\text{S}_4$, P_4S_5 , P_4S_6 und P_4S_7 und $\alpha\text{-P}_4\text{S}_3\text{Br}_2$ enthält.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

Experimenteller Teil

Darstellung und Isolierung der Produkte erfolgte unter inerten Bedingungen und unter Verwendung wasser- und sauerstoffreicher

Lösungsmittel. — ³¹P-NMR: Bruker AM 200. Die Simulation des NMR-Spektrums erfolgte mit einer für PC modifizierten LAOCOON-III-Version¹⁹⁾. — EI-MS (70 eV): Varian MAT 311 A. Die Proben gelangten über den Direkteinlaß in die Ionenquelle.

„Phosphormonosulfid“ [(PS)_x, 1]: Zu 5.0 g (0.2 mol) Magnesium-Spänen in 10 ml Diethylether gibt man während 30 min unter Rühren 30 g (0.1 mol) Thiophosphorylbromid²⁰⁾ in 140 ml Ether und 100 ml Benzol. Nach 20stdg. Erwärmen zum Rückfluß dekantiert man die entstandene orangegelbe Suspension des äußerst feinteiligen (PS)_x in der flüssigen Phase vorsichtig vom sich schnell absetzenden überschüssigen Magnesium und extrahiert das Produkt während 20 h in einer Soxhlett-Apparatur mit Ether/Benzol (140 ml/100 ml). 1 wird anschließend im Vakuum während 8 h bei 80°C getrocknet; Ausb. 3.4 g (ca. 55%). Gef. (reproduzierte Werte) P 47.1 (46.8) S 46.4 (46.1) Br 3.5 (3.6) C 2.3 (2.5) H 0.5 (0.5).

Extrakt (2): 3 g 1 werden in einer Soxhlett-Apparatur während 80 h mit CS₂ extrahiert. Der Extrakt (2) ist ein hellgelber Feststoff, der während 8 h bei 80°C im Vakuum getrocknet wird und sich nur sehr spärlich in CS₂ löst. Beim Erhitzen verfärbt er sich oberhalb ca. 175°C allmählich, um schließlich in eine trübe, braungefärbte Schmelze überzugehen. Gef. (reproduzierte Werte) P 41.8 (41.2) S 55.1 (54.6) C 2.2 (2.8) H 0.5 (0.7).

Rückstand (3): Dottergelber Festkörper, der sich beim Erhitzen bis 240°C nicht sichtbar verändert. Gef. (reproduzierte Werte) P 50.6 (50.6) S 34.2 (34.0) Br 4.6 (4.6) C 1.8 (2.0) H 0.5 (0.5) Mg ca. 7.0–8.0.

CAS-Registry-Nummern

P(S)Br₃: 3931-89-3 / Mg: 7439-95-4 / P₄S₃: 1314-85-8 / α-P₄S₄: 39350-99-7 / β-P₄S₄: 20419-03-8 / P₄S₅: 12137-70-1 / P₄S₆: 12165-71-8 / P₄S₇: 12037-82-0 / α-P₄S₃Br₂: 58878-07-2

- ¹⁾ W. Kuchen, H. G. Beckers, *Angew. Chem.* **71** (1959) 163; H. G. Beckers, *Dissertation*, Techn. Hochschule Aachen 1961.
- ²⁾ W. Grünwald, *Dissertation*, Techn. Hochschule Aachen 1964.
- ³⁾ H. Keck, W. Kuchen, H. Renneberg, J. K. Terlouw, H. C. Visser, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2265.
- ⁴⁾ A. Frehn, *Diplomarbeit*, Universität Düsseldorf 1989.
- ⁵⁾ G. J. Penney, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 243.
- ⁶⁾ C.-C. Chang, R. C. Haltiwanger, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 2056.
- ⁷⁾ A. M. Griffin, P. C. Minshall, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 809.
- ⁸⁾ J. R. van Wazer, C. F. Callis, J. N. Shoolery, R. C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 5715.
- ⁹⁾ C. F. Callis, J. R. van Wazer, J. N. Shoolery, W. A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 2719.
- ¹⁰⁾ R. A. Dwek, R. E. Richards, D. Taylor, G. J. Penney, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 935.
- ¹¹⁾ G. Heckmann, E. Fluck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **26** (1971) 982.
- ¹²⁾ R. Thamm, G. Heckmann, E. Fluck, *Phosphorus Sulfur* **11** (1981) 273.
- ¹³⁾ C. Brevard, M. Demarcq, *Chem. Phys. Lett.* **82** (1981) 167.
- ¹⁴⁾ T. Bjorholm, *Chem. Phys. Lett.* **143** (1988) 259.
- ¹⁵⁾ A. M. Griffin, Thesis 1976, Cambridge (zitiert nach A. Hoppe, *Dissertation Gesamthochschule Siegen* 1978).
- ¹⁶⁾ A. M. Griffin, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **31** (1975) 2738.
- ¹⁷⁾ E. Fluck, N. Yutronic, S. Haubold, W. Haubold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **420** (1976) 247.
- ¹⁸⁾ B. W. Tattershall, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1515.
- ¹⁹⁾ ^{19a)} S. Castellano, A. A. Bothner-By, *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 3863. — ^{19b)} Programm von A. Bier, G. Hägele, Universität Düsseldorf.
- ²⁰⁾ W. Kuchen, H. Ecke, H. G. Beckers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **313** (1961) 138.

[19/90]