

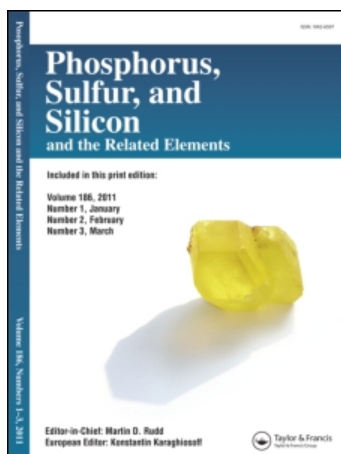
This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

S,S-DIALKYL SULFODIIMIDES [R₂P(X)N]₂SR'₂ PRÄPARATIVE UND KERNRESONANZSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

W. Wolfsberger^a; W. Peters^b; G. Hägele^b

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, Würzburg ^b Institut für Anorganische und Strukturchemie der Universität Düsseldorf, Universitätsstrasse 1, Düsseldorf

To cite this Article Wolfsberger, W. , Peters, W. and Hägele, G.(1981) 'S,S-DIALKYL SULFODIIMIDES [R₂P(X)N]₂SR'₂ PRÄPARATIVE UND KERNRESONANZSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 10: 1, 43 — 45

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648108078270

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648108078270>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

S,S-DIALKYL SULFODIIMIDDERIVATE $[R_2P(X)N]_2SR'_2$ PRÄPARATIVE UND KERNRESONANZSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

W. WOLFSBERGER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, 8700 Würzburg

und

W. PETERS und G. HÄGELE

*Institut für Anorganische und Strukturchemie der Universität Düsseldorf, Universitätsstrasse 1,
4000 Düsseldorf*

(Received June 2, 1980)

S,S-Dialkylsulfodiimide $[R_2P(X)N]_2SR'_2$ werden dargestellt. Über 1H -, $^1H\{^{31}P\}$ - und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR Spektren wird berichtet. Starke Substituenteneinflüsse auf die Kopplung J_{PP} .

S,S-Dialkylsulfodiimide derivatives $[R_2P(X)N]_2SR'_2$ were synthesized. 1H -, $^1H\{^{31}P\}$ - and $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-data are reported. Strong steric influences on coupling J_{PP} .

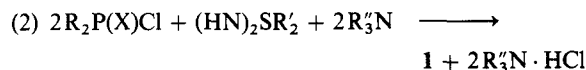
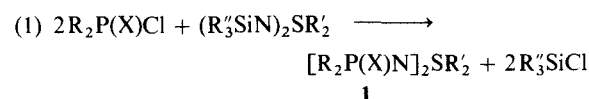
SCHLÜSSELWÖRTER

S,S-Dialkylsulfodiimide
Proton-NMR
Phosphor-NMR
Sterische Effekte

KEY WORDS

S,S-Dialkylsulfodiimides
Proton-NMR
Phosphorus-NMR
Steric effects

Im Zusammenhang mit früheren kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen über symmetrische Phosphorverbindungen des Typs $[R_2P(X)]_2Y^1$ studierten wir auch einige S,S-Dialkylsulfodiimidabkömmlinge der allgemeinen Formel $[R_2P(X)N]_2SR'_2$.^{2,3} Diese Verbindungsklasse wird auf folgenden Wegen zugänglich:



	R	X	R'
1a	CH ₃	:	CH ₃
1b	CH ₃	O	CH ₃
1c	CH ₃	S	CH ₃
1d	CH ₃	:	C ₂ H ₅
1e	CH ₃	O	C ₂ H ₅
1f	CH ₃	S	C ₂ H ₅
1g	t-C ₄ H ₉	:	CH ₃
1h	t-C ₄ H ₉	S	CH ₃
1i	t-C ₄ H ₉	:	C ₂ H ₅
1j	t-C ₄ H ₉	S	C ₂ H ₅

Die Thiophosphorylverbindungen **1c**, **1f**, **1h** und **1j** sind auch aus den korrespondierenden **1a**, **1d**, **1g** bzw. **1i** durch direkte Umsetzung mit elementarem Schwefel erhältlich.²

Bis-dimethylphosphor- und Bis-di-t-butylphosphor-Strukturelemente in $[(CH_3)_2P(X)N]_2SR'_2$ (**1a–1f**) bzw. $[(t-C_4H_9)_2P(X)N]_2SR'_2$ (**1g–1j**) geben Anlass zu $[AX_n]_2$ -Spinsystemen ($n = 6, 18$).¹ In den Protonenresonanzspektren werden für sämt-

TABELLE I

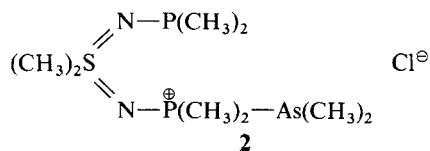
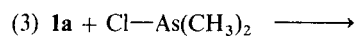
¹H- und ³¹P-NMR-Daten der Verbindungen **1a–1j**. δ_H in ppm vs. TMS, δ_P in ppm vs. H₃PO₄ 85%, Kopplungskonstanten in Hz. Lösungen in CDCl₃, ca. 20 Vol. %

Verbindung	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i	1j
δ_P	27,60	35,54	52,15	25,70	34,50	51,08	87,0	87,27	85,0	87,17
$\delta_H(\text{PCH}_3)$	1,222	1,556	1,897	1,226	1,561	1,905	—	—	—	—
$\delta_H(\text{PCCH}_3)$	—	—	—	—	—	—	1,08	1,343	1,08	1,372
$\delta_H(\text{SCH}_3)$	3,191	3,495	3,630	—	—	—	2,97	3,617	—	—
$\delta_H(\text{SCH}_2)$	—	—	—	3,153	3,556	3,828	—	—	3,18	4,041
$\delta_H(\text{SCCH}_3)$	—	—	—	1,314	1,459	1,438	—	—	1,43	1,437
N_{PH}	3,7	13,9	13,3	4,6	13,9	13,3	11,5	16,2	11,3	16,2
$^4J_{PH}$	0,8	0,7	1,0	—	—	—	0,6	0,6	0,3	—
$^3J_{HH}$	—	—	—	7,3	7,3	7,3	—	—	7,3	7,3

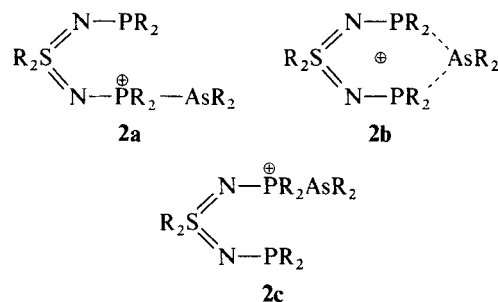
liche Phosphoryl- und Thiophosphorylverbindungen **1b**, **1c**, **1e**, **1f**, **1h** und **1j** deceptively simple Dubletts beobachtet. Hier gilt also $|J_{PP}| \ll |L_{PH}|$. Deceptively simple Triplets treten auf für $[(\text{CH}_3)_2\text{PN}]_2\text{SR}'_2$, **1a** und **1d**, womit $|J_{PP}| \gg |L_{PH}|$ bewiesen wäre. Merkwürdiger Weise, und das wollen wir hervorheben, führt eine Substitution der Methylgruppen durch die sperrigen t-Butylgruppen zu einer auffallenden Verminderung von $|J_{PP}|$. In $[(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PN}]_2\text{SR}'_2$, **1g** und **1i**, werden nämlich deceptively simple Dubletts beobachtet. Während der Betrag der Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstanten in $\text{P}=\text{N}=\text{S}=\text{N}=\text{P}$ Brücken also mit wachsendem Substituentenvolumen stark sinkt, wird ein beträchtlicher Anstieg von $|J_{PP}|$ in den Serien $[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{X})]_2\text{Y}$, $[\text{CH}_3(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{X})]_2\text{Y}$, $[(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{X})]_2\text{Y}$ ($\text{X} = \text{, O, S; Y} = \text{, O, S}$) verzeichnet.⁴ Dies gilt generell für Diphosphane $[\text{RR}'\text{P}]_2$ ($\text{R, R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{i-C}_3\text{H}_7, \text{t-C}_4\text{H}_9$).⁶ Eine allgemeine Darstellung des $[\text{AX}_n]_2$ -Systems findet sich in.⁵

Eine Zusammenfassung unserer Ergebnisse stellt Tabelle I dar.

Verbindungen des Typs $[\text{R}_2\text{PN}]_2\text{SR}'_2$ unterliegen auch Quarternierungsreaktionen und bilden z. B. $[\text{R}_3\text{PN}]_2\text{SR}'_2$ 2⁺ oder $[\text{R}'_2\text{As}(\text{R})_2\text{PN}]_2\text{SR}'_2$ 2⁺ Kationen.³ Besonderes Interesse verdienen hierbei die Semiadditionsproukte, z. B.



die in Form fluktuierender Kationen bei R.T. vorliegen:



¹H-NMR-Spektren bei Raumtemperatur weisen äquivalente P(CH₃)₂-Gruppierungen aus, deuten also auf den mit **2b** symbolisierten dynamisch gemittelten Zustand hin. Für die fluktuierenden P-As-Bindungen spricht auch, daß keine Kopplung $^3J_{\text{PAsCH}_3}$ bei Raumtemperatur beobachtet werden kann. Erst Abkühlen auf -60°C friert die Grenzformen **2a–2c** ein. Kernresonanzdaten der Verbindung **2** werden in Tabelle II zusammengefasst.

Bei -60°C werden also zwei diskrete P(CH₃)₂-Einheiten identifiziert. Nach der Koaleszenztechnik

TABELLE II

¹H- und ³¹P-NMR-Daten von $[(\text{CH}_3)_2\text{PN}]_2\text{S}(\text{CH}_3)_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$ **2**

Temperatur	R.T.	-60°C	
$\delta_H(\text{PCH}_3)^a$	1,83	2,22	ppm
$\delta_H(\text{PCH}_3)^b$	1,83	1,43	ppm
$\delta_H(\text{AsCH}_3)$	1,45	1,50	ppm
$\delta_P(\text{PCH}_3)^a$	38,6	39,3	ppm
$\delta_P(\text{PCH}_3)^b$	38,6	37,8	ppm
$^2J_{PH}(\text{PCH}_3)^a$	{ N =	14,2	Hz
$^2J_{PH}(\text{PCH}_3)^b$		11,5	Hz
$^3J_{PH}(\text{PAsCH}_3)$		n.b.	Hz

^a P(CH₃)₂As(CH₃)₂-Teil.

^b P(CH₃)₂-Teil.

n.b.: nicht beobachtbar.

kann aus den ^1H -NMR-Spektren eine Aktivierungsenergie von ca. 11 kcal/Mol für den P-As-Austausch abgeschätzt werden.

Wir wollen künftig mit der ungleich empfindlicheren Methode temperaturabhängiger $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie das Problem fluktuierender Kationen untersuchen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Verbindungen **1a–1j** wurden mit einem Kernresonanzspektrometer HX90R der Fa. Bruker Analytische Messtechnik, Karlsruhe, untersucht. ^1H -, $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren wurden im CW-HR-Betrieb, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in FT-Technik vermessen. Grundfrequenzen: ^1H 90 MHz, ^{31}P 36,43 MHz. Referenzen: CW-Homolock, intern TMS, FT- ^2D -Lock, externer Bezug auf 85% H_3PO_4 .

Die Sulfodiimidderivate **1a**, **1c**, **1d**, **1f**, **1g** und **1j** wurden nach Literaturangaben^{2,3} erhalten.

Darstellung der Verbindungen **1b**, **1e**, **1h** und **1j**.

N,N'-Bis(dimethylphosphoryl)-S,S-dimethylsulfodiimid [(CH₃)₂P(O)N]₂S(CH₃)₂ **1b**

1,15 g (12,5 mmol) (CH₃)₂S(NH)₂, 2,81 g (25 mmol) (CH₃)₂P(O)Cl und 2,90 g (28,7 mmol) N(C₂H₅)₃ wurden in 150 ml Benzol vorgelegt und mehrere Stunden zum Rückfluß erwärmt. Nach Abfiltrieren von N(C₂H₅)₃ · HCl und Abziehen des Lösungsmittels wurde der feste Rückstand zweimal aus Benzol/Hexan 2:1 umkristallisiert. 1,72 g (7,04 mmol; 56%) **1b**. Fp. 122–123°C.

N,N'-Bis(dimethylphosphoryl)-S,S-diethylsulfodiimid [(CH₃)₂P(O)N]₂S(C₂H₅)₂ **1e**

Analog **1b** aus: 1,59 g (13,2 mmol) (C₂H₅)₂S(NH)₂, 2,98 g (26,5 mmol) (CH₃)₂P(O)Cl und 2,90 g (28,7 mmol) N(C₂H₅)₃. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Hexan. 1,95 g (7,16 mmol; 54%). Fp. 63–64°C.

N,N'-Bis-(di-*t*-butylthiophosphoryl)-S,S-dimethylsulfodiimid [(*t*-C₄H₉)₂P(S)N]₂S(CH₃)₂ **1h**

Zu 1,72 g (4,52 mmol) **1g**, gelöst in 30 ml Benzol, wurden 0,29 g (9,06 mmol) Schwefel gegeben. Exotherme Reaktion. Nach einer Stunde wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. 1,35 g (3,04 mmol; 67%) **1h**. Fp. 198–199°C.

N,N'-Bis(di-*t*-butylthiophosphoryl)-S,S-diethylsulfodiimid [(*t*-C₄H₉)₂P(S)N]₂S(C₂H₅)₂ **1j**

Analog **1h** aus 1,14 (2,79 mmol) **1i**, gelöst in 25 ml Benzol, und 0,18 g (5,61 mmol) Schwefel. Umkristallisieren aus Benzol/Hexan. 1:1:0,72 g (1,52 mmol; 55%) **1j**. Fp. 146–157°C.

Analysen der Verbindungen	1b	1e	1h	1j
Mol.Gew. ber.	244,2	272,3	444,7	472,8
gef.	244 ^a	272 ^a	453 ^b	466 ^c
C % ber.	29,29	34,80	48,46	50,36
gef.	29,51	35,29	48,62	50,81
H % ber.	7,50	8,24	9,22	9,56
gef.	7,43	8,14	9,52	9,81
N % ber.	11,21	10,13	6,16	5,79
gef.	11,47	10,29	6,30	5,93

^a MS-mol-peak.

^b Ebullioskopisch in CH₂Cl₂.

^c Kryoskopisch in C₆H₆.

ANERKENNUNG

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen.

LITERATUR

1. G. Hägele, W. Kuchen und H. Steinberger: *Z.f. Naturforsch.*, **29b**, 349 (1974).
2. R. Appel und K. W. Eichendorfer; *Chem. Ber.*, **104**, 3859 (1971).
3. W. Wolfsberger und H. Försterling; *Chem. Ber.*, **111**, 958 (1978).
4. G. Hägele; Habilitationsschrift, Universität Düsseldorf 1971.
5. R. K. Harris, *Can. J. Chem.*, **42**, 2275 (1964).
6. R. K. Harris et al., *J. Chem. Soc. Dalton*, **1976**, 2144; **1979**, 826; **1980**, 638.