

Fritz Knoll, Kurt Wilhelm Eichenhofer, Klaus Dieter Ziehn und Rolf Appel

Die Alkoholyse des *N,N'*-Bis(diphenylphosphino)-*S,S*-dimethyl-sulfodiimins

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 13. Juli 1970)

■
N,N'-Bis(diphenylphosphino)-*S,S*-dimethyl-sulfodiimin (**1**) reagiert mit Methanol im Sinne einer Konsekutivreaktion. Über das *N*-Mono(diphenylphosphino)-*S,S*-dimethyl-sulfodiimin (**2**) entstehen *S,S*-Dimethyl-sulfodiimin (**3**) und der Methylester **4** der diphenylphosphinigen Säure. — Die Geschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsenergien wurden mit Hilfe der Protonenresonanz bestimmt. Es wird versucht, die Ergebnisse zu deuten.

The Alcoholysis of *N,N'*-bis(diphenylphosphino)-*S,S*-dimethylsulfodiimine

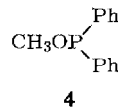
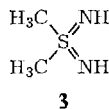
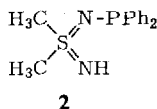
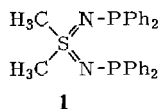
N,N'-bis(diphenylphosphino)-*S,S*-dimethylsulfodiimine (**1**) reacts with methanol to form the intermediate *N*-mono(diphenylphosphino)-*S,S*-dimethylsulfodiimine (**2**), which reacts further with methanol to yield *S,S*-dimethylsulfodiimine (**3**) and methyl *P*-(diphenyl)phosphinite (**4**). — The reaction rates and the activation energies were determined by proton-magnetic resonance. An attempt is made to explain the data.

■
Beim Arbeiten mit *N,N'*-Bis(diphenylphosphino)-*S,S*-dimethyl-sulfodiimin¹⁾ war uns aufgefallen, daß im ¹H-NMR-Spektrum der aus Methanol umkristallisierten Substanz Verunreinigungen auftraten, deren Konzentrationen nach mehrmaligem Behandeln mit Methanol noch zunahmen. Es mußte daher eine Alkoholyse der P—N-Bindung in Betracht gezogen werden, wie sie für das Diphenylphosphino-dimethyl-amin, Ph₂PN(CH₃)₂, bekannt ist²⁾.

Zur Prüfung haben wir *N,N'*-Bis(diphenylphosphino)-*S,S*-dimethyl-sulfodiimin (**1**) in Methanol mit Hilfe der Protonenresonanz genauer untersucht. Als gutes Kriterium dafür bot sich die P—N=S—CH₃-Kopplung an. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, zeigt das ¹H-Signal der *S*-Methylgruppe des Ausgangsmaterials entsprechend den zwei gleichwertigen Phosphoratomen eine Tripletstruktur. In der Monosubstitutionsverbindung (**2**) dagegen spaltet das Schwefelmethylsignal nur in ein Dublett auf. Das *S,S*-Dimethyl-sulfodiimin (**3**) schließlich zeigt nur ein Singulett.

¹⁾ R. Appel und W. Eichenhofer, Z. Naturforsch. **24b**, 1659 (1969).

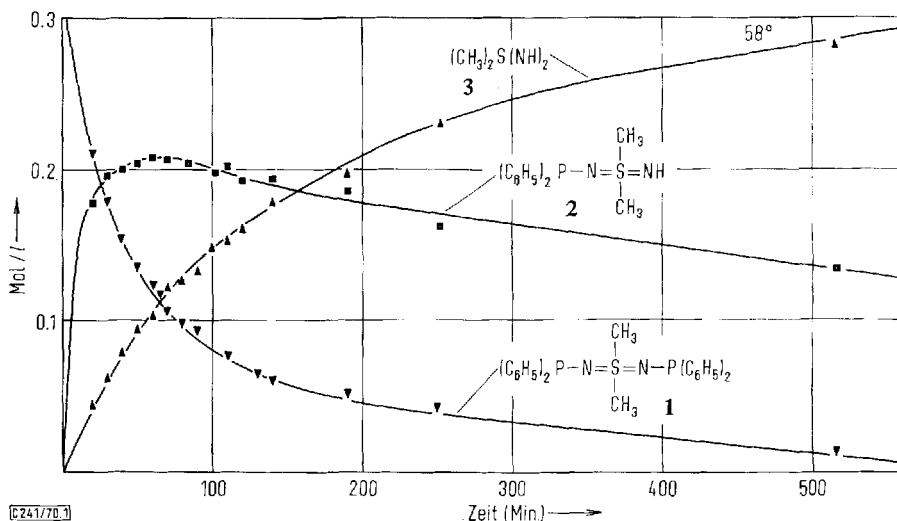
²⁾ Farbenfabriken Bayer (Erf. R. Schliebs) D. A. S. 1098940 (25. 6. 1959), C. **132**, 10751 (1961).



Tab. 1. ^1H -NMR-Daten (τ -Werte und Kopplungskonstanten J) der Alkoholyse von **1** in CDCl_3 bei 38° gegen TMS als internen Standard

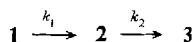
Verbindung	CH_3S	CH_3OP	Ph_2P	$J_{\text{PN}}\text{SCH}_3$	J_{POCH_3}
1	6.85	—	2.27/3.00	0.7 Hz Triplett	—
2	6.87	—	2.21/2.80	0.7 Hz Dublett	—
3	6.90	—	—/—	—	—
4	—	6.36	2.21/2.81	—	13.8 Hz Dublett

Wegen der räumlichen Nachbarschaft der drei Signalgruppen wurden die Resonanzsignalfächen nicht elektronisch integriert, sondern ausgeschnitten und gewogen.



Abbild. 1. Gesamtänderung der Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit bei 58°

Wie Abbild. 1 zeigt, erhält man das typische Bild einer Konsekutivreaktion³⁾. Der Vorgang kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:



Die Konzentrationsabnahme von **1** ist gegeben durch:

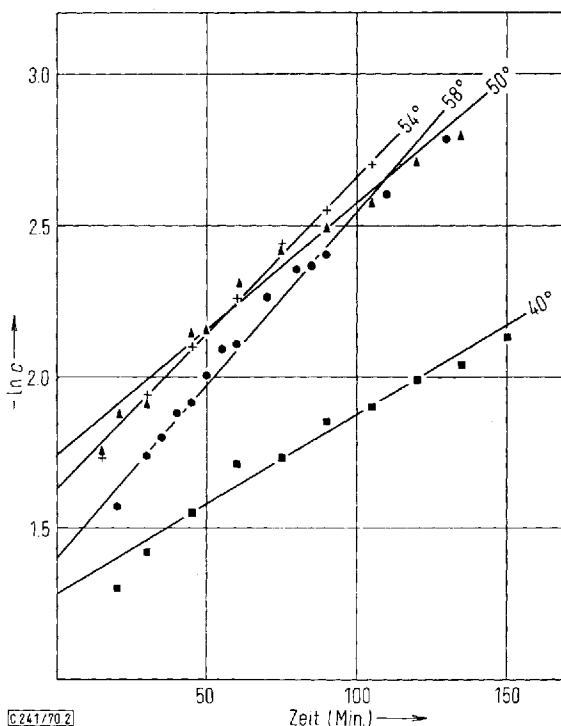
$$-d[1]/dt = k_1 \cdot [1]$$

Die Konzentrationszunahme von **3** ist gleich:

$$d[3]/dt = k_2 \cdot [2]$$

³⁾ Keith J. Laidler, Reaction Kinetics, Vol. I, 24 (1966) Pergamon Press Ltd.

Die Temperaturabhängigkeit der beiden Geschwindigkeitskonstanten gestattet es, die Aktivierungsparameter zu ermitteln.



Abbild. 2. Zeitabhängige Konzentrationsabnahme von 1

Um die für die einfachere Berechnung notwendige pseudomonomolekulare Reaktionsführung zu erreichen, wurde mit Methanolüberschuß gearbeitet. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 1, 2, 3 und 4 sowie in Tab. 2 niedergelegt.

Auffällig sind zunächst die relativ großen negativen Entropiewerte. Sie deuten auf einen tetravalenten Übergangszustand am Phosphoratom hin^{4,5)}. Da die Entropie ein Maß für die Wahrscheinlichkeit ist, mit der ein aktivierter Übergangskomplex gebildet wird,

$$\Delta S^\ddagger = R \cdot \ln W \quad (W = \text{Wahrscheinlichkeit})$$

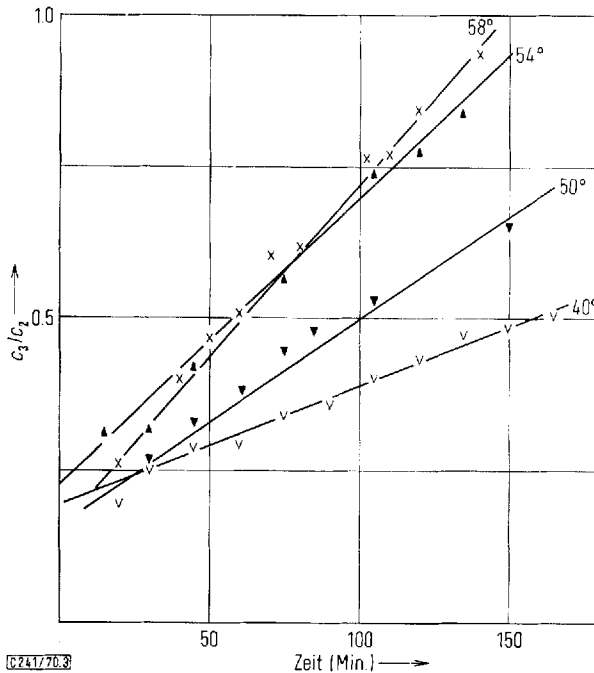
sollte für den Bisphosphin-Übergangskomplex die Bildungswahrscheinlichkeit doppelt so groß sein, wie für den Monophosphin-Komplex

$$\frac{\Delta S_1^\ddagger}{\Delta S_2^\ddagger} = R(\ln 2 - \ln 1)$$

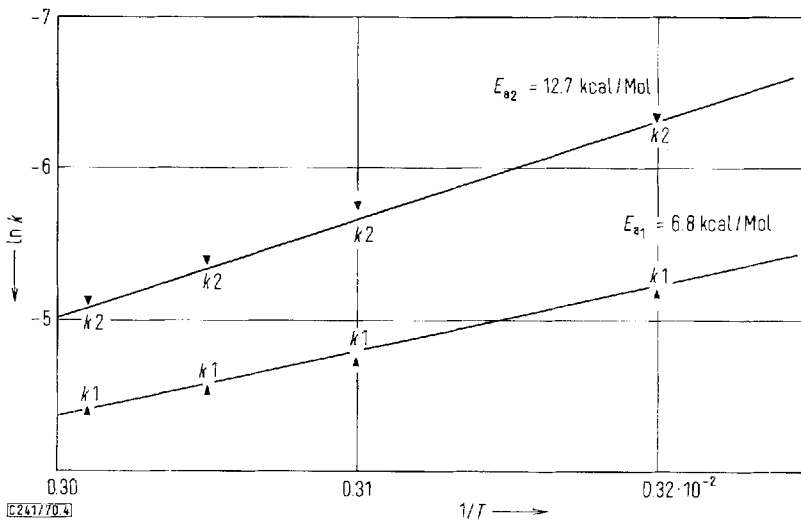
⁴⁾ Edwin S. Gould, Mechanismus und Struktur in der Organischen Chemie, S. 217, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1962.

⁵⁾ A. J. Kirley und G. S. Warren, The Organic Chemistry of Phosphorus, Bd. 5, S. 277, Elsevier Publishing Co., New York 1967.

Das Verhältnis der Standardentropien des ersten (ΔS_1^\ddagger) zum zweiten (ΔS_2^\ddagger) Reaktionsschritt ist 1.55, $R(\ln 2)$ ergibt einen Wert von 1.38.



Abbild. 3. Zeitabhängige Änderung des Konzentrationsquotienten $[3]/[2]$

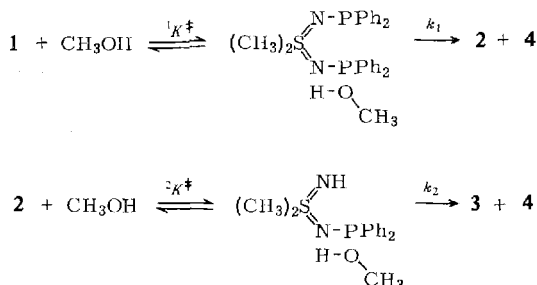


Abbild. 4. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k (min^{-1})

Tab. 2. Zusammenstellung der Ergebnisse

<div> <div>Geschwindigkeitskonstanten k_T (min⁻¹)</div> <div>Aktivierungsenergien E_a (kcal/Mol)</div> <div>Frequenzfaktoren A (min⁻¹)</div> <div>Standardentropien ΔS^\ddagger (cal/Grad · Mol)</div> <div>Standardenthalpien ΔH^\ddagger (kcal/Mol)</div> <div>Freie Enthalpien ΔF^\ddagger (kcal/Mol)</div> <div>Gleichgewichtskonstanten K^\ddagger</div> </div>							
Vorgang	$k_T \cdot 10^{-2}$	E_a	A	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔF^\ddagger	K^\ddagger
$1 \xrightarrow{k_1} 2$	k_{58} 1.16 k_{54} 1.02 k_{50} 0.85 k_{40} 0.53	6.8	$3.13 \cdot 10^2$	6.21	-49.12	21.1	$2.75 \cdot 10^{-2}$
$2 \xrightarrow{k_2} 3$	k_{58} 0.625 k_{54} 0.476 k_{50} 0.327 k_{40} 0.187	12.7	$1.62 \cdot 10^6$	12.11	-31.74	21.55	$2.60 \cdot 10^{-2}$

Wie man sieht, ist die Abweichung nicht erheblich. Demnach muß für die Alkoholyse-reaktion folgender Reaktionsmechanismus angenommen werden.



Die den eigentlichen Reaktionsschritten vorgelagerten Aktivierungsgleichgewichte zeigen (entsprechend den Konstanten in Tab. 2) etwa gleiches Verhältnis der Konzentrationen von Übergangskomplex zur Ausgangsstufe an.

$$1K^\ddagger = \frac{[1]_{\text{aktiv}}}{[1]} \approx 2K^\ddagger = \frac{[2]_{\text{aktiv}}}{[2]}$$

Trotzdem können die beiden Phosphinreste nicht unabhängig betrachtet werden, da sich die Aktivierungsenthalpien um den Faktor Zwei unterscheiden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

Beschreibung der Versuche

N,N'-Bis(diphenylphosphino)-*S,S*-dimethyl-sulfodiimin (**1**): 5.98 g (0.065 Mol) *Dimethylsulfodiimin* (**3**)⁶⁾ werden, in 200 ccm absol. Benzol suspendiert, im Eisbad auf 0° gekühlt. Nach Zusatz von 17.81 g (0.130 Mol) *Triäthylamin* tropft man innerhalb einer Stde. 28.60 g (0.130 Mol) frisch dest. *Diphenylchlorphosphin* in 125 ccm Benzol zu. Das ausgefallene Triäthylammoniumchlorid wird abfiltriert, das Filtrat i. Vak. zur Trockene eingedampft und der farblose Rückstand in 200 ccm Äthanol unter kurzem Aufsieden gelöst. Beim Erkalten fallen 20 g (67%) farblose Nadeln an. Schmp. 141°.

$C_{26}H_{26}N_2P_2S$ (459.9) Ber. C 67.81 H 5.69 N 6.08 P 13.45 S 6.96

Gef. C 67.99 H 5.51 N 6.47 P 13.53 S 6.95

Mol.-Gew. 485 (kryoskop. in Benzol)

N-Diphenylphosphino-*S,S*-dimethyl-sulfodiimin (**2**): Versucht man das Monophosphin **2** durch eine 1 : 1-Umsetzung von *Dimethylsulfodiimin* (**3**) mit *Diphenylchlorphosphin* in Gegenwart einer Hilfsbase zu gewinnen, so entsteht stets ein Gemisch von **1** und **2** etwa im Verhältnis 1 : 1. Auch mit der doppelten Menge **3** läßt sich die Reaktion nicht ganz in Richtung auf das Monophosphin **2** zwingen. Das Gemisch wird am besten durch Sublimation und fraktionierte Kristallisation aufgetrennt.

9.2 g (0.10 Mol) *Dimethylsulfodiimin* (**3**) in 100 ccm absol. Methylenchlorid werden bei 0° innerhalb von 2 Stdn. mit 6.6 g (0.03 Mol) frisch dest. *Diphenylchlorphosphin* versetzt. Das in Methylenchlorid unlösliche *Dimethylsulfodiimin*-hydrochlorid wird abfiltriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockene eingengt. Der Rückstand besteht nach dem Kernresonanzspektrum aus etwa 25% **1** und 40% **2**, der Rest ist überschüssiges **3**. Zunächst wird **3** aus dem Gemisch i. Hochvak. bei 60° heraussublimiert. Der Rückstand wird in wenig absol. Acetonitril gelöst, die Lösung anschließend auf 0° abgekühlt. Die erste und auch die bei -25° zu erhaltene zweite Kristallfraktion enthalten vorwiegend **1**. Das verbleibende Filtrat wird bis zur bleibenden Trübung bei Raumtemperatur mit Äther versetzt und zur Kristallisation in den Eisschrank gestellt. 1.74 g farblose Kristalle, Schmp. 68--70° (aus Acetonitril/Äther).

$C_{14}H_{17}N_2PS$ (275.9) Ber. C 60.87 H 6.15 N 10.14 P 11.23 S 11.61

Gef. C 61.14 H 5.86 N 10.03 P 11.15 S 10.79

Mol.-Gew. 264 (dampfdruckosmometr.)

Für die Messungen stand ein A 56/60 D-Spektrometer der Firma Varian zur Verfügung, das Aufnahmen bei verschiedenen Temperaturen gestattete. Die Testmischungen wurden im Meßröhrchen zubereitet und sofort in den temperierten Meßkopf gegeben. Als Lösungsmittel dienten Uvasol-Präparate der Firma Merck/Darmstadt ($CDCl_3$ und CH_3OH).

Zur Auswertung der Resonanzsignalflächen, für die lediglich die *S*-Methyl-Signale herangezogen wurden, bot sich die Methode des Ausscheidens und Auswiegens der Signale an, weil selbst nach Spreizung des Aufnahmebereichs auf 50 Hz eine partielle Überlappung einzelner Signale nicht zu umgehen war.

Die Ergebnisse sind in den Tab. 3 und 4 zusammengestellt.

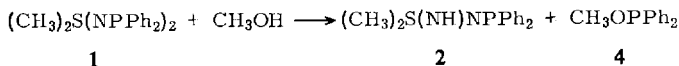
Um die vorangestellten Ergebnisse abzusichern, wurde geprüft, ob zwischen den einzelnen Alkoholysestufen Gleichgewichte vorliegen.

⁶⁾ R. Appel, H. W. Fehlhaber, D. Hänssgen und R. Schöllhorn, Chem. Ber. **99**, 3108 (1966).

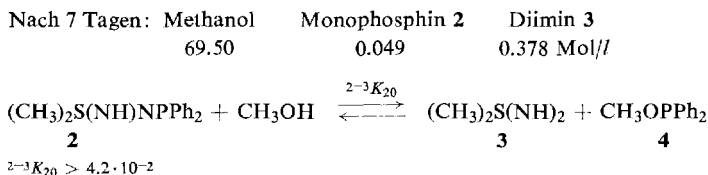
Tab. 3. Alkoholyse bei 58°, 0.0797 g (CH₃)₂S(N—PPh₂)₂ in 0.3 ccm CDCl₃ mit 0.1 ccm CH₃OH versetzt, ergibt 0.433 Mol/l

Zeit (Min.)	Konzentration (Mol/l)			ln (1)	(3)/(2)
	(1)	(2)	(3)		
20	0.208	0.178	0.046	—1.57022	0.258
30	0.176	0.196	0.061	—1.73727	0.310
35	0.165	0.198	0.069	—1.80181	0.348
40	0.152	0.200	0.080	—1.88387	0.400
45	0.148	0.200	0.086	—1.91054	0.430
50	0.133	0.204	0.096	—2.01741	0.468
55	0.122	0.214	0.095	—2.10373	0.444
60	0.121	0.207	0.105	—2.11196	0.508
70	0.103	0.205	0.125	—2.27303	0.609
80	0.094	—	—	—2.36446	—
85	0.093	0.204	0.135	—2.37516	0.661
90	0.090	—	—	—2.40795	—
102	—	0.198	0.151	—	0.770
110	0.074	—	0.156	—2.60369	—
120	—	0.193	0.163	—	0.845
130	0.062	0.210	0.160	—2.78062	0.761
140	0.058	0.194	0.181	—2.84731	0.935
190	0.049	0.185	0.199	—3.01593	1.077
252	0.039	0.161	0.232	—3.24419	1.435
516	0.012	0.134	0.287	—4.42285	2.140
1716	0.000	0.059	0.374	—	6.340

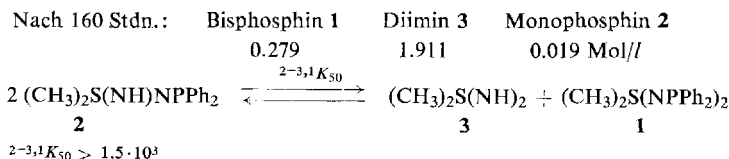
Der erste Alkoholyseschritt ist nicht umkehrbar, weil die Verbindung **1** nach 1716 Min. (Tab. 3) abgebaut war.



Die Verbindung **2** war nach 7 Tagen bei 20° nicht völlig abgebaut. Dabei läßt sich die mögliche Gleichgewichtskonstante eingrenzen.



Ein weiteres mögliches Gleichgewicht wurde in die Untersuchungen mit einbezogen. Zu diesem Zweck wurden **3** und **1** etwa im Verhältnis 1 : 1 in CDCl₃ 160 Stdn. bei 50° aufbewahrt. Im NMR-Spektrum zeigte sich etwas Monophosphin **2**, vermutlich auf Feuchtigkeitsspuren zurückzuführen. Eine mögliche Gleichgewichtskonstante läßt sich auch hier eingrenzen.



Tab. 4. Alkoholyse bei 40°, 50° und 54°

Zeit (Min.)	Konzentration (Mol/l)				ln (1)	(3)/(2)
	(1)	(2)	(3)			
10	0.302	0.110	0.014	40°	—1.19733	0.127
20	0.271	0.130	0.025	0.0785 g 1	—1.30564	0.192
30	0.240	0.147	0.037	in 0.3 ccm CDCl ₃	—1.42712	0.252
45	0.212	0.167	0.048	mit 0.1 ccm CH ₃ OH;	—1.55117	0.288
60	0.181	0.190	0.055	das ergibt	—1.70926	0.290
75	0.177	0.186	0.063	0.426 (Mol/l)	—1.73161	0.339
90	0.157	0.198	0.070		—1.85151	0.354
105	0.145	0.198	0.079		—1.90381	0.399
120	0.137	0.197	0.084		—1.98777	0.427
135	0.129	0.201	0.095		—2.04794	0.472
150	0.119	0.207	0.100		—2.12863	0.484
165	0.122	0.202	0.101		—2.10373	0.500
15	0.176	0.067	0.009	50°	—1.73727	0.134
21	0.159	0.077	0.014	0.0691 g 1	—1.83885	0.182
30	0.149	0.082	0.020	in 0.4 ccm CDCl ₃	—1.90381	0.244
45	0.117	0.102	0.032	mit 0.2 ccm CH ₃ OH;	—2.14558	0.314
61	0.098	0.112	0.041	das ergibt	—2.32279	0.366
75	0.087	0.115	0.050	0.251 (Mol/l)	—2.44185	0.434
90	0.083	0.116	0.054		—2.48891	0.465
105	0.077	0.116	0.058		—2.56395	0.510
120	0.067	0.123	0.063		—2.70306	0.510
135	0.061	0.123	0.065		—2.79688	0.528
150	0.057	0.119	0.075		—2.86470	0.630
6	0.226	0.112	0.001	54°	—1.48722	0.009
15	0.177	0.126	0.042	0.0623 g 1	—1.73161	0.334
30	0.144	0.145	0.049	in 0.3 ccm CDCl ₃	—1.93794	0.338
45	0.123	0.149	0.065	mit 0.1 ccm CH ₃ OH;	—2.09557	0.436
60	0.104	0.151	0.083	das ergibt	—2.26336	0.550
75	0.089	0.155	0.090	0.338 (Mol/l)	—2.41912	0.581
90	0.078	0.156	0.087		—2.55105	—
105	0.067	0.154	0.117		—2.70306	0.761
120	0.062	0.154	0.122		—2.78062	0.793
135	0.058	0.151	0.128		—2.84731	0.842

[241/70]