

Darstellung und Photoelektronen-Spektrum von Ethyldithioxo- λ^5 -phosphoran $\text{H}_5\text{C}_2-\text{P}(=\text{S})_2$

Hans Bock ^{*a}, Matthias Kremer^{a[2]}, Bahman Solouki^a und Michael Binnewies^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt^a,
Niederurseler Hang, W-6000 Frankfurt/Main 50

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg^b,
Albertstr. 21, W-7800 Freiburg

Eingegangen am 6. September 1991

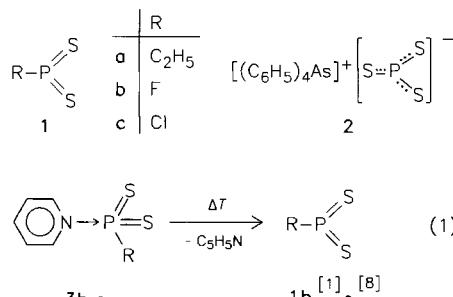
Key Words: λ^5 -Phosphoranes / Photoelectron spectroscopy

Gas-Phase Reactions, 85^[1]. – Preparation and Photoelectron Spectrum of Ethyldithioxo- λ^5 -phosphoran $\text{H}_5\text{C}_2-\text{P}(=\text{S})_2$

The first alkyldithioxo- λ^5 -phosphoran **1a** is obtained by selective monomerization of its readily accessible dimer, 2,4-diethyl-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -dithiadiphosphetane-2,4-dithione [**4** ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$)], at 970 K in the gas phase and characterized by its photo-

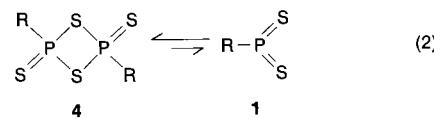
toelectron spectrum, which is assigned by both Koopmans' correlation and radical-cation state comparison with the halogen derivatives FPS_2 (**1b**) and ClPS_2 (**1c**).

Zu der rasch anwachsenden Zahl von Verbindungen, die durch Mehrfach-Bindungen zwischen Nichtmetall-Elementen der dritten und höherer Perioden den Geltungsbereich der klassischen Doppelbindungsregel zunehmend einschränken, gehören als Prototypen auch die $\sigma^3\lambda^5$ -Dithioxophosphorane **1**^[3]. Sie konnten durch raumerfüllende Gruppen kinetisch stabilisiert **{1}** [$\text{R} = 2,4,6-(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{C}_6\text{H}_2$]^[3-6] oder als monomeres Trithiometaphosphat-Salz **2**^[3,7] in Substanz isoliert werden, und ihre reaktiven, vieratomigen Halogen-Derivate ließen sich durch thermische Gasphasen-Dissoziation der entsprechenden Pyridinium-Betaine **3** unter angehährt unimolekularen Bedingungen erzeugen und photoelektronen-spektroskopisch charakterisieren^[1,8] [Gl. (1)].

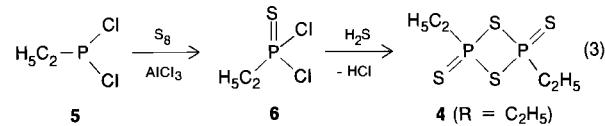


Kinetisch ungeschützte Phenyl- und Alkyl-Derivate **1** sind nur als Dimere **4** bekannt und werden – wie insbesondere das 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-substituierte Lawesson-Reagenz^[9-11] – als vorteilhafte Sulfurierungs-Reagenzien^[12] z. B. von Ketonen, Estern oder Thioestern^[12-14] verwendet. Bei einigen dieser Reaktionen wird in Lösung ein Gleichgewicht zwischen dimerem Dithioxodithiadiphosphetan

4 und monomerem $\sigma^3\lambda^5$ -Dithioxophosphoran **1** postuliert^[13-16] [Gl. (2)].



Die hier beschriebene und PE-spektroskopisch analysierte^[17] Kurzweg-Thermolyse^[18] von 2,4-Diethyl-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -dithiadiphosphetan-2,4-dithion [**4** ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$)]^[19] sollte zeigen, ob das Gleichgewicht (2) in der Gasphase unter angehährt unimolekularen Bedingungen auf der Seite des Monomeren liegt und so erstmals ein alkyliertes $\sigma^3\lambda^5$ -Dithioxophosphoran **1** mittlerer Molekülgröße nachgewiesen werden kann.



4 ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) wird durch Umsetzung des aus Dichlorethylphosphan (**5**) erhaltenen Ethylthiophosphonsäuredichlorids (**6**) mit Schwefelwasserstoff dargestellt^[19] [Gl. (3)] und sollte nach den Kristallstrukturdaten des Dimethyl-Derivates^[20] ebenfalls einen planaren Vierring mit Innenwinkeln $\text{P}-\text{S}-\text{P}$ von 84° sowie Abstände $\text{P}-\text{S}$ von 214 pm und $\text{P}=\text{S}$ von 195 pm aufweisen^[20]. Hier von ausgehend sagt eine MNDO-Berechnung des Dimeren **4** ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) für den He(I)-Meßbereich seines Photoelektronen-Spektrums (Abb. 1) insgesamt 20 Ionisierungen voraus, die anhand einer Koopmans-Korrelation, $IE_n^v = -\epsilon_j^{\text{MNDO}}$, mit MNDO-Eigenwerten (Abb. 1 und 2) zugeordnet werden.

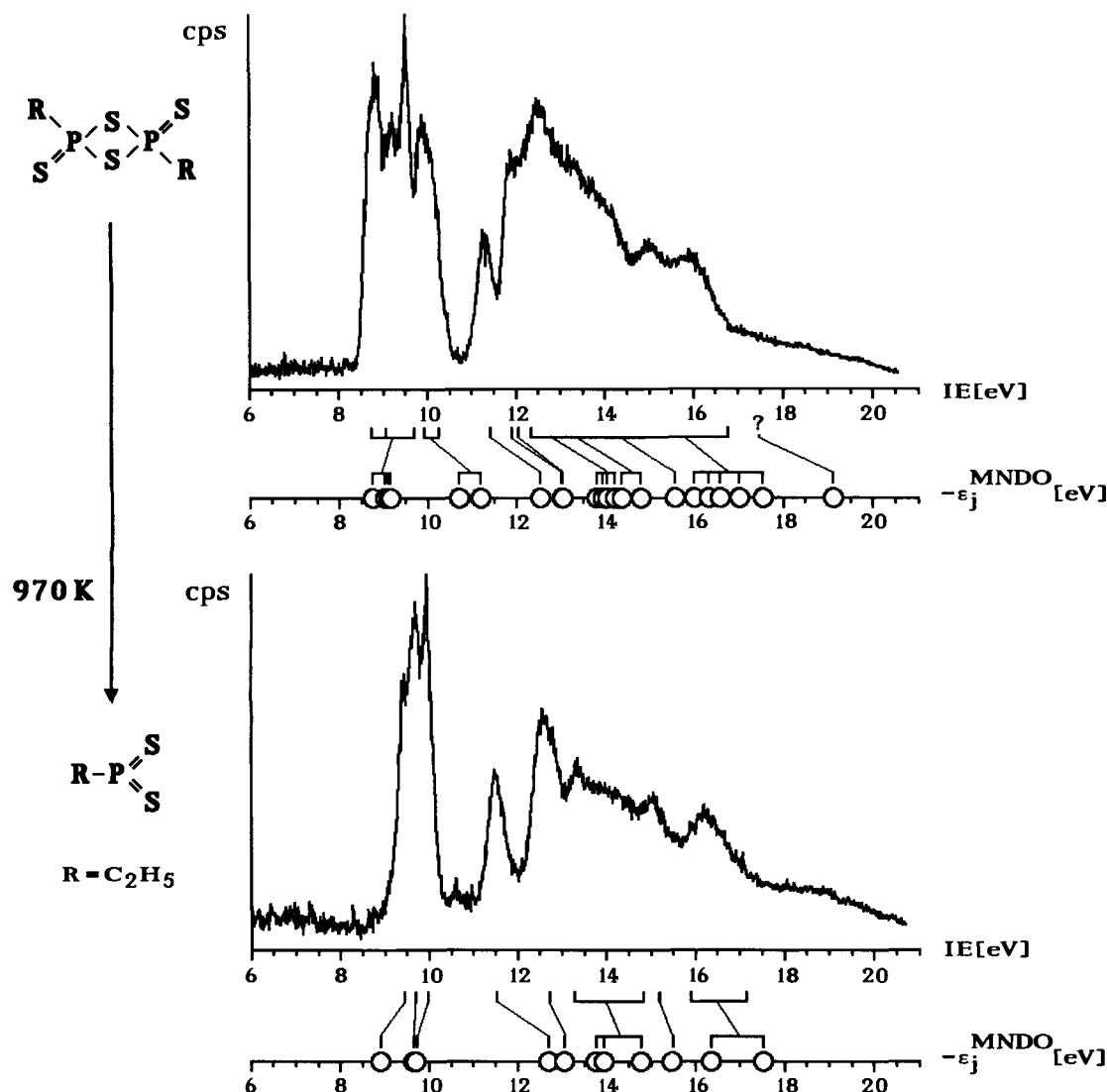


Abb. 1. He(I)-PE-Spektren von **4** ($R = C_2H_5$) und von **1a**, dem einzigen Produkt seiner Kurzweg-Thermolyse bei 970 K einschließlich ihrer Zuordnung durch Koopmans-Korrelationen mit MNDO-Eigenwerten

Im He(I)-PE-Spektrum von **4** ($R = C_2H_5$) (Abb. 1) ist der niedrigerenergetische PE-Bandenkomplex mit Intensitätsmaxima bei 8.8, 9.16, 9.5 und 9.95 eV nach den MNDO-Resultaten (Abb. 2) auf insgesamt sechs Ionisierungen in Radikalkationenzustände mit dominanten Anteilen der Schwefel-Elektronenpaare n_S zurückzuführen, von denen vier an den exocyclischen und die beiden vom n_S^{π} -Typ an den Ring-Schwefel-Zentren lokalisiert sind. Der Einzelbande bei 11.3 eV wird ein Radikalkationenzustand mit vergleichbar großen $\pi_{P=S}$ - und Ring- σ_{SP} -Beiträgen zugeordnet. Zwei σ_{SP} -Ionisierungen (Abb. 2: 23 und 22) führen zur 11.9-eV-Schulter des sonst kaum strukturierten Bandenhügels zwischen 11.6 und 14.6 eV, der zumindest noch sieben weitere Ionisierungsbanden aus den Ethyl-Substituenten und dem Vierring- σ -Gerüst – vier vom σ_{CH^-} , zwei vom σ_{PCC^-} und eine vom σ_{PSSP^-} -Typ – enthalten sollte. Nach der MNDO-Korrelation müßten die sich anschließenden PE-Banden mit erkennbaren Maxima bei 15 und 16 eV durch weitere Gerüst-

ionisierungen mit deutlichen $3s_S$ -Beiträgen zustandekommen.

Die Kurzweg-Thermolyse von **4** ($R = C_2H_5$) wird bei 10^{-3} mbar in einem Strömungsrohr durchgeführt^[17,18], das durch den im PE-Spektrometer eingebauten Ofen^[18] beheizt wird (vgl. Exp. Teil). Die Substanz wird aus dem geräteinternen Feststoffverdampfer bei 440 K in die Thermolysezone sublimiert. Die unter Temperaturerhöhung von jeweils 50 K aufgenommenen He(I)-PE-Spektren zeigen erst oberhalb 950 K temperaturabhängige Veränderungen: Plötzlich verschwinden die PES-Banden von **4** ($R = C_2H_5$), und bei 970 K wird das Ionisationsmuster eines neuen Moleküls mit Intensitätsmaxima bei 9.45, 9.69, 9.93, 11.5, 12.6, 13.4, 15.1 und 16.3 eV registriert. Die naheliegende Vermutung, daß als einziges Thermolyseprodukt nach (2) monomeres **1a**, entstanden ist, kann sowohl durch die Spektrenzuordnung anhand einer Koopmans-Korrelation mit MNDO-Eigenwerten (Abb. 1 und 3) als auch durch einen Radikalkat-

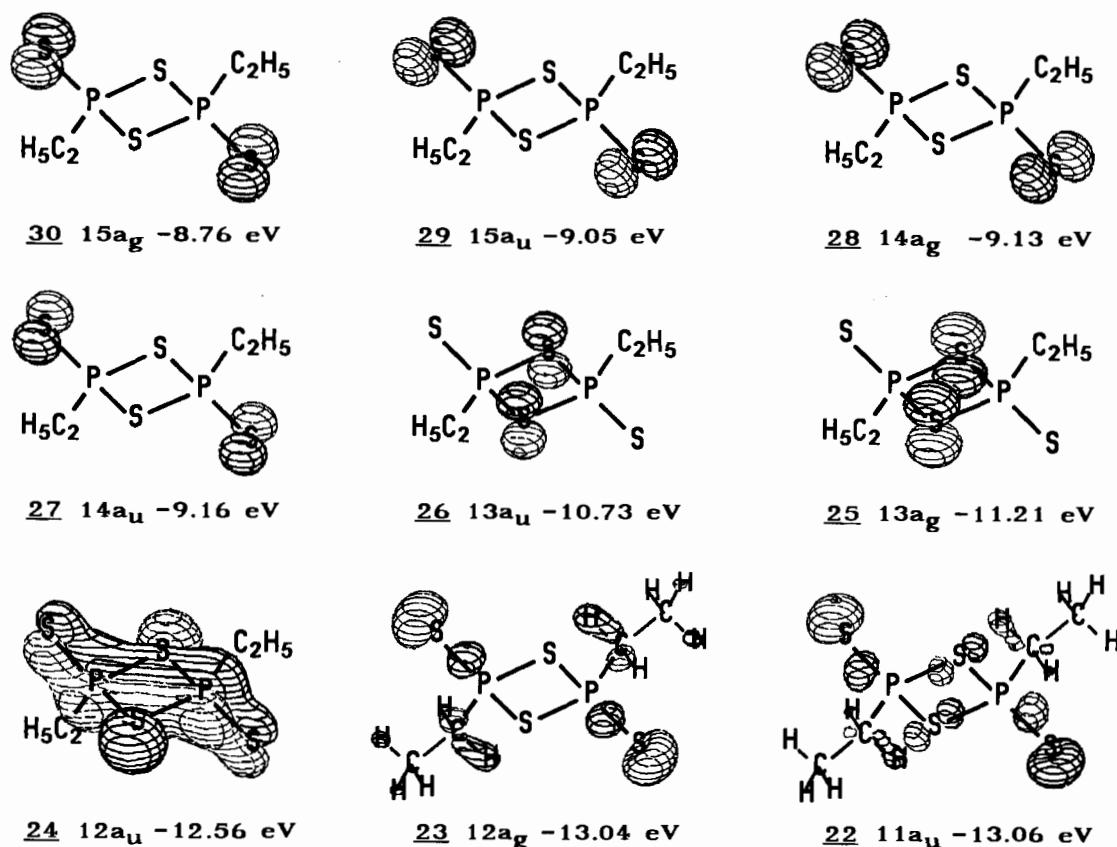


Abb. 2. MNDO-Eigenwerte und -Diagramme der obersten 9 besetzten Molekülorbitale von 4 ($R = C_2H_5$) mit Kennzeichnung unter Annahme von C_i -Symmetrie

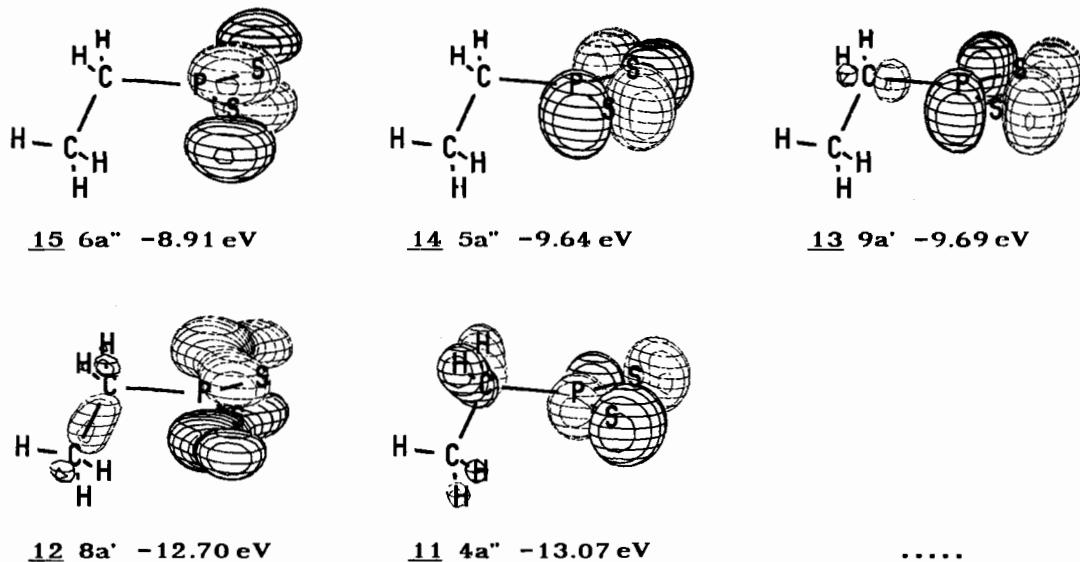


Abb. 3. MNDO-Eigenwerte und -Diagramme der obersten 5 besetzten Molekülorbitale von 1a mit Kennzeichnung unter Annahme von C_s -Symmetrie

ionenzustands-Vergleich mit den zum noch unbekannten Methyl-Derivat iso(valenz)elektronischen Halogen-Verbindungen **1b**^[1] und **1c**^[8] (Abb. 4) bestätigt werden.

Das He(I)-PE-Spektrum des durch Kurzweg-Thermolyse von **4** ($R = C_2H_5$) bei 970 K und 10^{-3} mbar dargestellten **1a** (Abb. 1) lässt sich mit Hilfe einer zufriedenstellenden Koopmans-Korrelation mit MNDO-Eigenwerten (Abb. 1

und 3) wie folgt zuordnen: Erwartet und gefunden werden 11 vertikale Ionsierungen. Der intensiven, niedrigeren energetischen PES-Bande mit Intensitätsmaxima bei 9.45, 9.69 und 9.93 eV sind hiervon drei zuzuweisen, die in den Radikal-kation-Grundzustand $\tilde{X}(^2A'')$ und die beiden niedrigsten angeregten Zustände $\tilde{A}(^2A'')$ sowie $\tilde{B}(^2A')$ führen und sich anhand der Molekülorbital-Diagramme durch dominante

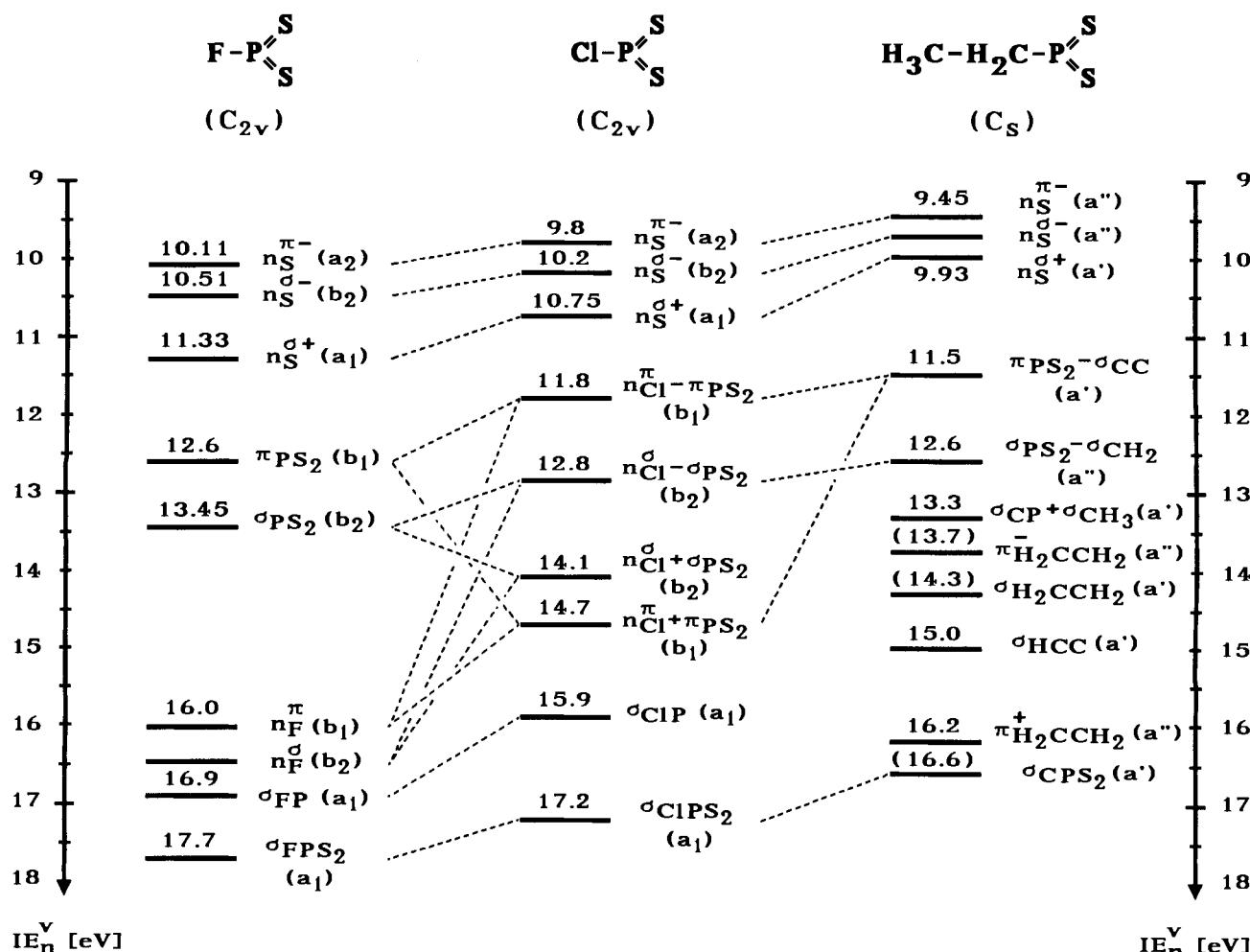


Abb. 4. Radikalkationzustands-Vergleich der iso(valenz)elektronischen Halogen-Derivate **1b** und **1c** mit dem eine zusätzliche H₂C-Gruppe enthaltenden Ethyl-Derivat **1a** (in Klammern Schätzwerte der vertikalen Ionisierungsenergien aus überlappenden Banden)

Schwefel-Elektronenpaar-Anteile vom Typ $n_s^{\pi-}$, $n_s^{\pi-}$ und $n_s^{\sigma+}$ charakterisieren lassen. Die Einzelbande bei 11.5 eV repräsentiert den Radikalkationzustand $\tilde{C}(^2A'')$, in dem die erzeugte positive Ladung über das π_{PS_2} -System und die ko-planare σ_{CC} -Bindung delokalisiert ist (Abb. 3: 12). Bei 12.6 eV erfolgt die Ionisierung in einen H₅C₂-PS₂⁺-Zustand mit Hauptanteilen im σ_{PS_2} -Gerüst und in der benachbarten H₂C-Gruppe (Abb. 3: 11). Im Bereich zwischen 13 und 16.3 eV überlappen nach der MNDO-Eigenwert-Korrelation (Abb. 1) fünf Banden zu einem wenig strukturierten Ionisationshügel, die zu Radikalkationzuständen mit dominierenden σ -Gerüstanteilen gehören.

Der Radikalkationzustands-Vergleich mit **1b** und **1c** (Abb. 4) bestätigt die Koopmans-Zuordnung des PE-Spektrums von **1a** (Abb. 1 und 3) weitgehend und liefert zusätzliche Informationen. Vorauszuschicken ist, daß sich infolge Wahl der Spiegelebene σ_{yz} als CCP-Ebene im als C_s -symmetrisch angenommenen **1a** beim Übergang $C_{2v} \rightarrow C_s$ die irreduziblen Darstellungen $a_1, b_1 \rightarrow a'$ und $a_2, b_2 \rightarrow a''$ transformieren. Hiermit werden die drei Radikalkationzustände niedrigster Energie mit $n_s^{\pi-}$, $n_s^{\pi-}$ und $n_s^{\sigma+}$ -Hauptanteilen unmittelbar vergleichbar, und es ist zu erkennen (Abb. 4), daß sich ihre vertikalen Ionisierungsenergien mit abneh-

mender effektiver Kernladungszahl des benachbarten Substituenten-Zentrums F > Cl > C erwartungsgemäß um 0.66 bis 1.40 eV erniedrigen. Die gleichzeitig verringerte Aufspaltung von 1.22 eV (F) > 0.95 eV (Cl) > 0.48 eV (C₂H₅) kann nach Störung 2. Ordnung^[21] auf zunehmende Wechselwirkung mit energetisch näher liegenden Zuständen gleicher Symmetrierasse zurückgeführt werden, d.h. bei **1a** insbesondere auf die zwischen $n_s^{\sigma+}(a_1)$ und $\pi_{PS_2}-\sigma_{CC}(a')$, deren Energiedifferenz mit 1.53 eV erheblich größer ist als die von 1.05 eV zwischen $n_s^{\pi-}(a_1)$ und $n_{Cl}^{\pi}-\pi_{PS_2}(b_1)$ in **1c**. Als weitere Radikalkationzustände lassen sich – wenn auch durch die starke Mischung mit den n_{Cl} -Anteilen verzerrt [$IE_v^{\pi}(\text{HCl}) = 12.75 \text{ eV}$ ^[22] < $IE_v^{\pi}(\text{HF}) = 16.0 \text{ eV}$ ^[22]] – die mit π_{PS_2} - und σ_{PS_2} -Charakter verglichen, deren Energie vom Fluor- zum Ethyl-Derivat ebenfalls zwischen 1.1 und 0.85 eV sinkt. Schließlich folgt nach fünf eingeschobenen H₅C₂-PS₂⁺-Zuständen mit überwiegenden σ_{CC} -Anteilen der vom Typ $\sigma_{CPS_2}(a')$ dessen vertikale Ionisierungsenthalpie infolge $Z_{\text{eff}}(\text{F}) > Z_{\text{eff}}(\text{Cl}) > Z_{\text{eff}}(\text{C})$ 0.6 eV über dem mit $\sigma_{CPS_2}(a_1)$ bezeichneten und 1.1 eV über $\sigma_{FPS_2}(a_1)$ liegt.

Insgesamt belegt der wesentlich durch die Unterschiede in den effektiven Kernladungen der benachbarten Substituenten-Zentren beherrschte Radikalkationszustands-Vergleich

gleich von **1a** mit **1b** und **1c**, daß bei Gasphasen-Thermolyse der dimeren Vierring-Verbindung **4** ($R = C_2H_5$) bei 970 K und 10^{-3} mbar selektiv monomeres Ethyldithioxo- λ^5 -phosphoran (**1a**) entsteht. Möglicherweise kann die Umsetzung (2) bei Blitz-Vakuumpyrolyse unter optimalen Bedingungen und bei Derivaten mit geeigneten Alkyl- und Aryl-Resten R zu einer präparativen Darstellungsmethode der wegen ihrer Reaktivität interessanten Dithioxo- λ^5 -phosphorane **1** ausgebaut werden.

Die Untersuchungen wurden von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Land Hessen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert.

Experimenteller Teil

2,4-Diethyl-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -dithiadiphosphetan-2,4-dithion [4] ($R = C_2H_5$): In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Innenthermometer, Magnetrührer und einem bis zum Boden reichenden Gas-einleitungsrohr werden 11 g (67 mmol) **6** auf 470 K erhitzt, wobei zweimal 10 h über ein vorgeschaltetes $CaCl_2$ -Rohr getrockneter Schwefelwasserstoff eingeleitet wird. Die Innentemperatur steigt mit fortschreitender Reaktion langsam an und wird durch verminderte Beheizung zwischen 450 und 470 K gehalten. Die Reaktionsmasse wird vorteilhaft bereits während des Erkaltens mit einem Glasstab grob zerkleinert. Reste von H_2S und HCl werden durch 15 min. Evakuieren auf 10^{-2} mbar entfernt, und der Feststoff wird rasch in einem Mörser zerrieben. Nach Waschen mit Tetrachlormethan und Trocknen bei 10^{-2} mbar wird aus Chlorbenzol umkristallisiert und anschließend bei 10^{-3} mbar und 400 K sublimiert; Ausb. 5.0 g (65%) blaßgelbe Kristalle mit Schmelzpunkt 420 K (Lit.^[19] 419–421 K), Reinheitskontrolle durch He(I)-PE-Spektrum (Abb. 1).

Photoelektronen-Spektren werden mit einem Spektrometer Leybold-Heraeus UPG 200 aufgenommen, das je nach Meßbedingungen (meist 1000 cps) ein Auflösungsvermögen zwischen 10 und 20 meV besitzt. Die Energieskala wird durch Zudosieren von Edelgasen ($Xe: ^2P_{3/2} = 12.13$ eV, $^2P_{1/2} = 13.43$ eV; $Ar: ^2P_{3/2} = 15.76$ eV, $^2P_{1/2} = 15.94$ eV) kalibriert. Der Substanzdruck am Probeneinlaß des PE-Spektrometers liegt zwischen 10^{-2} und 5×10^{-1} mbar und wird über die Sublimationstemperatur am geräteinternen Feststoffverdampfer eingestellt. Die Substanz wird direkt hinter der Ionisationskammer an einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kupferblock (Abb. 5: Kühlzelle KF) ausgefroren, um Spektrometer-Kontaminationen zu verringern. Alle Spektren sind mit dem neu entwickelten Programm-Paket PES^[2] aufgezeichnet worden, das auf Wunsch zur Verfügung steht. Es läuft auf Personalcomputern ATARI-ST (≥ 2 Mb, Festplatte, HPGL-Plotter, DMA-Interface) und unterstützt die on-line-Registrierung von He(I)-PE-Spektren mit den Leybold-Heraeus-PE-Spektrometern UPG 200 und Mini-UPG. Mehr als 50 Programmfunctionen dienen der Darstellung, Verwaltung und interaktiven Bearbeitung der Meßdaten und erlauben beispielsweise Kalibrierung, Basislinienkorrektur, FFT-Rauschunterdrückung sowie gewichtete Subtraktionen aus Mehrkomponenten-Spektren.

Gasphasen-Thermolysen von **4** ($R = C_2H_5$) werden im geräteinternen Elektronenstoß-Ofen des PE-Spektrometers Leybold-Heraeus UPG 200 durchgeführt^[2] (Abb. 5). Die Thermolyse-Apparatur wird zunächst durch Ausheizen auf 870 K von chemisorbierten Wasserspuren befreit, zur Reinheitskontrolle ein PE-Spektrum der Ausgangsverbindung registriert und danach die Temperatur der Reaktionszone in Schritten von 50 K erhöht.

MNDO-Berechnungen^[23] erfolgen mit den von M. J. S. Dewar (Gainesville, Florida) sowie T. Clark (Universität Erlangen) freund-

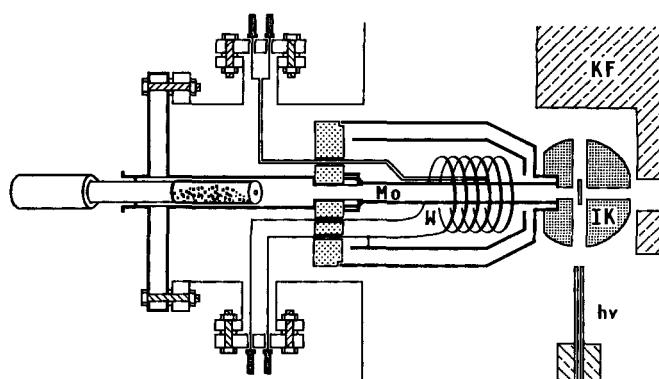


Abb. 5. Geräteinterner Elektronenstoß-Ofen des PE-Spektrometers Leybold-Heraeus UPG 200 (Mo: beheiztes Molybdän-Rohr; W: Wolfram-Glühdraht; hv: Helium-Lampe; IK: Ionisationskammer; KF: Kühlzelle)

licherweise zur Verfügung gestellten Programmen AMPAC/SCAMP (Versionen 2.1–4.3) auf den Rechnern VAX11/750 und IBM RISC 6000-320 des Frankfurter Arbeitskreises. Zur graphischen Darstellung von Orbital-Diagrammen wird eine modifizierte Version des Programmpaketes ORBIT^[24] benutzt. Ein hierzu selbst erstelltes Programm HPTRANS erlaubt – in Versionen für TEKTRONIX 4010 (VAX11/750) sowie für AIX-XWINDOWS (IBM RISC 6000-320) eine bequeme „on-screen“-Darstellung auf den vorhandenen graphikfähigen Systemen.

CAS-Registry-Nummern

1a: 41391-49-5 / **1b:** 137649-46-8 / **1c:** 67318-23-4 / **4** ($R = C_2H_5$): 126472-37-5 / **6:** 993-43-1

- ^[1] 84. Mitteilung: H. Bock, M. Kremer, B. Solouki, M. Binnewies, M. Meisel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, im Druck.
- ^[2] M. Kremer, Teil der Dissertation, Universität Frankfurt, **1991**.
- ^[3] Vgl. z. B. J. I. Cadogan, P. K. Hodgson, *Phosphorus Sulfur* **1987**, 30, 3–88.
- ^[4] R. Appel, F. Knoch, H. Kunze, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 1008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 1004.
- ^[5] J. Navech, J. P. Majoral, R. Kraemer, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 5885.
- ^[6] M. Yoshifuchi, K. Toyota, K. Ando, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1984**, 317.
- ^[7] H. W. Roesky, R. Ahlrichs, S. Brode, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 82.
- ^[8] M. Meisel, H. Bock, B. Solouki, M. Kremer, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1373.
- ^[9] H. Hoffmann, G. Schuhmacher, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 2963.
- ^[10] B. S. Pedersen, S. O. Lawesson, *Tetrahedron* **1979**, 35, 2433.
- ^[11] A. A. El-Barabary, S. O. Lawesson, *Tetrahedron* **1981**, 37, 2641, 2647.
- ^[12] *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th Ed., **1982**, Bd. E1.
- ^[13] K. A. Jorgensen, M. T. M. El-Wassimy, S. O. Lawesson, *Synthesis* **1983**, 373.
- ^[14] A. Ecker, I. Boie, U. Schmidt, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 178; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 10, 191.
- ^[15] M. Baudler, K. Kippler, H. W. Valpertz, *Naturwissenschaften* **1967**, 54, 43; M. Baudler, H. W. Valpertz, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem., Biochem., Biophys., Biol.* **1967**, 27 B, 222.
- ^[16] L. Maier, *Helv. Chim. Acta* **1963**, 46, 1812.
- ^[17] H. Bock, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 427.
- ^[18] H. Bock, B. Solouki, S. Aygen, M. Bankmann, O. Breuer, R. Dammel, J. Dörr, M. Haun, T. Hirabayashi, D. Jaculi, J. Mintz, S. Mohamand, H. Müller, P. Rosmus, B. Roth, J. Wittmann, H. P. Wolf, *J. Mol. Struct.* **1988**, 173, 31.
- ^[19] P. E. Newallis, J. P. Chupp, L. C. D. Groenweghe, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3829; vgl. auch: K. Sasse, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th Ed., **1982**, Bd. XII, S. 316, 342, 555.

- [²⁰] P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.* **1962**, 300; J. J. Daly, *ibid.* **1962**, 4065.
- [²¹] Vgl.: E. Heilbronner, H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, 2. Aufl., Bd. 1, Verlag Chemie, Weinheim, **1978**, S. 168–205.
- [²²] Vgl.: K. Wittel, H. Bock, „Photoelectron Spectra of Halogen Compounds“ in *The Chemistry of Functional Groups*, Suppl. D

- (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley & Sons, Chichester **1983**, S. 1499–1603 und zit. Lit.
- [²³] M. J. S. Dewar, J. Friedhelm, G. Grady, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *Organometallics* **1986**, 5, 375 und zit. Lit.
- [²⁴] W. L. Jorgensen, L. Salem, *Orbitale organischer Moleküle*, Verlag Chemie, Weinheim, **1974**.

[342/91]