

This article was downloaded by:

On: 29 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>

DIE REAKTION VON 1,1,3,3-TETRAKIS-(DIMETHYLAMINO)-DIPHOSPHET MIT SCHWEFELKOHLENSTOFF, I

Ekkehard Fluck^{ab}; Gernot Heckmann^{ab}; Manfred Spahn^{ab}

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Stuttgart ^b Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft, Frankfurt/M.

To cite this Article Fluck, Ekkehard , Heckmann, Gernot and Spahn, Manfred(1991) 'DIE REAKTION VON 1,1,3,3-TETRAKIS-(DIMETHYLAMINO)-DIPHOSPHET MIT SCHWEFELKOHLENSTOFF, I', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 62: 1, 193 – 197

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509108034476

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108034476>

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.

DIE REAKTION VON 1,1,3,3-TETRAKIS-(DIMETHYLAMINO)-DIPHOSPHET MIT SCHWEFELKOHLENSTOFF, I.

EKKEHARD FLUCK, GERNOT HECKMANN† und MANFRED SPAHN
*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55,
D-7000 Stuttgart 80 und Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-
Planck-Gesellschaft, Varrentrappstraße 40/42, D-6000 Frankfurt/M. 90*

Professor L. Horner zum 80. Geburtstag gewidmet

(Received April 2, 1991)

1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-diphosphete, **1**, reacts with CS₂ to give 1,1,3,3-tetrakis(dimethylamino)-1-phospha-3-phosphonium-2-dithio-carboxylato-cyclobutene-1, **2**. The new compound is characterized by its nmr-, mass-, and ir-spectra.

1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-diphosphet, **1**, reagiert mit CS₂ zu 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-1-phospha-3-phosphonium-2-dithio-carboxylato-cyclobuten-1, **2**. Die neue Verbindung ist durch ihre NMR-, Massen- und IR-Spektren charakterisiert.

Key words: 1λ⁵,3λ⁵-diphosphete; 1-phospha-3-phosphonium-cyclobutene; nmr-spectra.

EINLEITUNG

Alle bisher beobachteten Reaktionen des 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-diphosphets, **1**,¹ sind durch den stark anionischen Charakter der Ring-Kohlenstoffatome bestimmt.² Der erste Reaktionsschritt besteht jeweils im nucleophilen Angriff eines solchen Atoms an einem positivierten Atom des Reaktionspartners. Weitere Reaktionsschritte können die Öffnung des Vierrings zur Folge haben oder über ein intermediär gebildetes Cycloadditionsprodukt zu fünf- und sechsgliedrigen Ringen führen. So setzen sich beispielsweise Acetonitril³ oder Benzylisonitril⁴ mit **1** zu linearen Produkten mit konjugierten Mehrfachbindungen um, während Benzonitril oder p-Trifluormethylbenzonitril unter Ringerweiterung zu Azadiphosphorinen (Diphosphapyridinen)⁵ reagieren. Mit Phenylisonitril reagiert **1** zu einem fünfgliedrigen Heterocyclus, einem Derivat des Diphosphapentafulvens.⁶ Schließlich sei noch erwähnt, daß Acetylen und Acetylderivate ebenfalls inseriert werden und Abkömmlinge des 1λ⁵,3λ⁵-Diphosphabenzols ergeben.^{7–9} Nachdem Phenylisocyanat mit **1** ebenfalls unter Ringerweiterung reagiert und ein Insertionsprodukt ergibt,¹⁰ erhob sich die Frage, ob auch Schwefelkohlenstoff mit **1** unter Bildung einer diylidischen Ringstruktur umgesetzt werden kann.

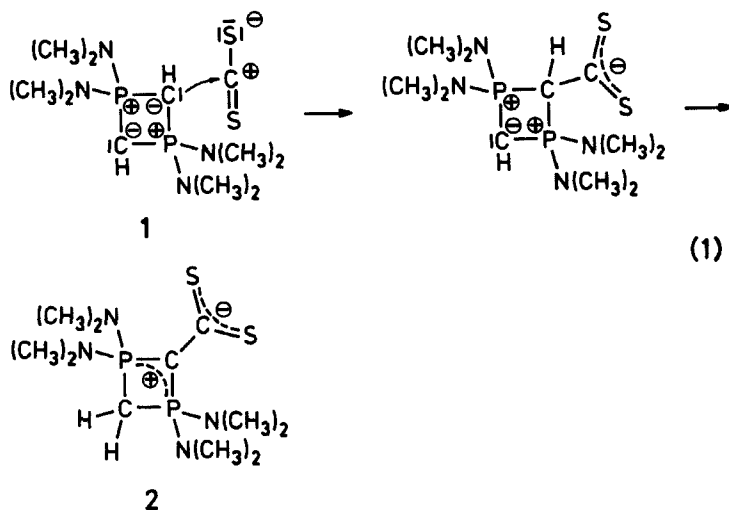
† Author to whom all correspondence should be addressed.

TABELLE I
Auszug aus dem E.I.-Massenspektrum von **2** bei 405 K

m/e	Rel. Int. in %		Fragment
	20 eV	70 eV	
341	14.27	12.48	M ⁺ (¹³ C)
340	100.00	81.23	M ⁺
296	7.10	9.25	(M-NMe ₂) ⁺
254	11.09	12.94	(M-2NMe ₂ + 2H) ⁺
253	13.43	17.28	(M-2NMe ₂ + H) ⁺
252	96.15	100.00	(M-2NMe ₂) ⁺
209	7.86	17.78	(M-3NMe ₂ + H) ⁺
208	—	5.52	(M-3NMe ₂) ⁺
119	17.50	63.51	(P(NMe ₂) ₃) ⁺
76	—	41.98	(HPNMe ₂) ⁺ /(CS ₂) ⁺
44	5.62	42.56	(NMe ₂) ⁺
42	—	13.37	(NMe ₂ -2H) ⁺

UMSETZUNG VON **1** MIT SCHWEFELKOHLENSTOFF

Wird **1** in Toluol bei Temperaturen um -50°C langsam mit Schwefelkohlenstoff versetzt, färbt sich die Reaktionsmischung gelborange. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur bildet sich ein orangefarbener Niederschlag, der isoliert werden kann und bei dem es sich um 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-1-phospha-3-phosphonium-2-dithio-carboxylato-cyclobuten-1, **2**, handelt. Die Reaktion verläuft im ersten Schritt wie erwartet. Das nucleophile Ring-Kohlenstoffatom von **1** greift am Kohlenstoffatom des Schwefelkohlenstoffs unter Ausbildung einer C—C-Bindung an (s. Gleichung (1)). Wie sich aus den im nächsten Abschnitt beschriebenen, eingehenden NMR-Untersuchungen ergab, folgt eine Wanderung des durch die Addition acide gewordenen Wasserstoffatoms an das zweite anionische Ring-Kohlenstoffatom und führt dadurch zum stabilen Endprodukt **2**. Im Massenspektrum, das auszugsweise in Tabelle I wiedergegeben ist, tritt der Molpeak mit großer Intensität auf. Versuche, **1** mit 2 Molen CS₂ umzusetzen, führten ebenfalls nur zu **2**.



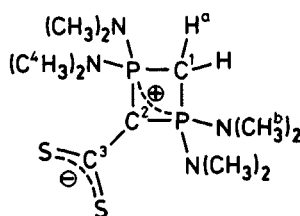
NMR-SPEKTREN VON 2

Die Konstitution von **2** kann NMR-spektroskopisch zweifelsfrei belegt werden; die NMR-Daten sind in Tabelle II zusammengefaßt. Das aus einem Singulett bestehende $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beweist die Äquivalenz der beiden Phosphoratome von **2**. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum findet man neben dem X-Teil-Triplett des AA'X-Systems der C-Atome der Dimethylaminogruppen noch drei weitere Triplets. Aus ^{13}C -DEPT-Messungen folgt, daß die beiden bei tieferen Feldstärken liegenden Triplets von quaternären Kohlenstoffatomen gebildet werden, während jenes bei 23.73 ppm (s. Tabelle II) dem C-Atom einer Methylengruppe, also C¹ (Numerierung der Atome s. Tabelle II), zuzuordnen ist. Die chemische Verschiebung $\delta(^{13}\text{C}^1)$ unterscheidet sich von der Verschiebung des $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Diphospheteniumazids $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{CH}]^+ \text{N}_3^-$, **3**, nur wenig (um 5.4 ppm).¹¹ Die Beträge der Kopplungskonstanten $^1J(\text{C}^1\text{P})$ des sp^3 -hybridisierten C¹-Atoms von **2** (70.2 Hz; s. Tabelle II) und des entsprechenden endocyclischen Kohlenstoffatoms von **3** (66.8 Hz)¹¹ sind vergleichbar groß; der um einen Faktor 1.5 größere $^1J(\text{C}^2\text{P})$ -Wert von **2** liegt im Bereich der λ^5 -1,3-Diphosphete.¹²

Für $\delta(^{13}\text{C}^3)$ sollte ein der chemischen Verschiebung von CS_2 (192.8 ppm)¹³ vergleichbarer Wert erwartet werden. Das C³-Triplett ist jedoch um ca. 44 ppm nach tieferem Feld relativ zu Schwefelkohlenstoff verschoben. Diese gegenüber CS_2 erheblich größere Entschirmung von C³ weist auf eine Lokalisation von negativer Ladung an den beiden Schwefelatomen von **2** hin. Für das endocyclische Kohlenstoffatom C² wurde ebenfalls eine verglichen mit dem Methinkohlenstoffatom von **3** ($\delta(^{13}\text{C}) = 31.0 \text{ ppm}$)¹¹ gravierende Entschirmung (um ca. 60 ppm, s. Tabelle II) beobachtet.

TABELLE II

NMR-Parameter von Verbindung **2** bei 300 K in CDCl_3 ,
Konzentration 5 Gew% (entgast)



		δ/ppm^a	$nJ/\text{Hz}; n = 1 - 3$	
^{31}P :		26.76	$n = 1$	C^1P 70.2
^{13}C :	C ¹	23.73		C^2P 103.9
	C ²	90.62		C^1H^a 140.5
	C ³	236.88	$n = 2$	C^3P 2.1
	C ⁴	37.79		PH^a 14.7
^1H :	H ^a	2.311	$n = 3$	C^2H^a 3.5
	H ^b	2.826		

^a Meßfrequenzen: ^1H : 200.132 MHz; ^{13}C : 50.323 MHz; ^{31}P : 81.015 MHz.

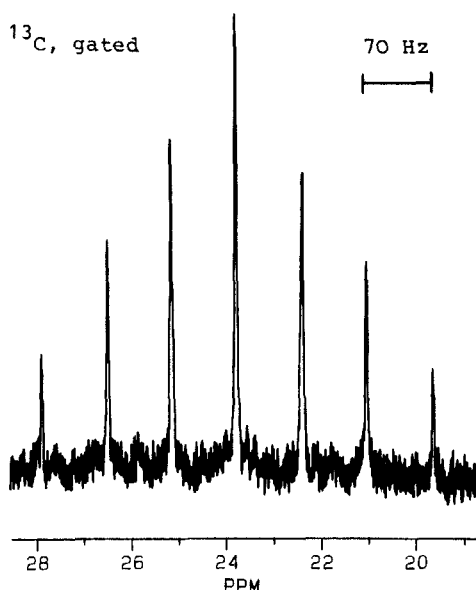


ABBILDUNG 1 50.323 MHz- ^{13}C -NMR Spektrum des Kohlenstoffatoms C^1 von Verbindung 2 (^1H gekoppelt mit NOE aufgenommen, Kennzeichnung der Atome s. Tabelle II); die digitale Auflösung betrug 0.2 Hz/pkt.

Im ^1H -gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum erhält man von C^1 ein 1:2:3:4:3:2:1-Septett (s. Abbildung 1), das durch die zufällige Beziehung $^1J(\text{C}^1\text{H}^a) = 2 \cdot ^1J(\text{C}^1\text{P})$ verursacht wird. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt neben den Multiplettlinien der Wasserstoffatome der Dimethylaminogruppen nur noch das Triplet der Methylenprotonen H^a mit einem Betrag der $^2J(\text{PH}^a)$ -Kopplungskonstanten von 14.7 Hz (vgl. l.c.¹¹); die $^2J(\text{PH})$ -Werte von λ^5 -1,3-Diphospheten sind <1 Hz.¹¹

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Arbeiten wurden in einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Eine Hochvakuumapparatur erlaubte, die Geräte auf 10^{-3} Torr zu evakuieren und mit trockenem Reinstargon zu belüften.

Die ^{31}P -, ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren wurden mit dem Kernresonanzgerät AM 200 der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten, aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})$ beziehen sich auf 85%ige wäßrige Orthophosphorsäure als äußeren Standard, die chemischen Verschiebungen $\delta(^{13}\text{C})$ und $\delta(^1\text{H})$ auf Tetramethylsilan (TMS). Positive Werte bedeuten Verschiebungen nach niedrigeren Feldstärken.

Das Massenspektrum wurde mit einem Spektrometer der Fa. Varian, Typ MAT 711, registriert. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer-IR-Spektrophotometer und CDS-Datenstation.

1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-1-phospha-3-phosphonium-2-dithio-carboxylato-cyclobuten-1, 2: 2.28 g (0.0086 mol) 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-diphosphet, **1**,¹ wird in 10 ml Toluol gelöst. Die auf -50°C gekühlte Lösung wird unter Rühren langsam mit 0.693 g (0.0091 mol) CS_2 versetzt. Die sich sofort orange färbende Lösung wird 30 min. bei -50°C gerührt und danach langsam auf Zimmertemperatur erwärmt. Der sich bildende Niederschlag wird auf einer G4-Glasfritte gesammelt und fünfmal mit je 2 ml Toluol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Fp. $154\text{--}156^\circ\text{C}$ (geschl. Rohr, Zersetzung). Ausbeute: 1.27 g, d.s. 43.4% d.Th. $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{P}_2\text{S}_2$ (340.43). Ber.: C, 38.81; H, 7.70; N, 16.46; S, 18.83. Gef.: C, 39.68; H, 7.93; N, 16.29; S, 17.36. Massenspektrum s. Tabelle I. Massenfeinbestimmung: M^+ ,

ber. 340.1074; gef. 340.1073. IR, Verreibung in Nujol, kapillar zwischen CsBr-Scheiben (in cm^{-1}): 2930 w; 2860 w; 2810 vw; 1785 vw; 1735 m; 1460 vs, b; 1380 vs, b; 1370 s, sh; 1350 m, sh; 1300 m; 1195 m; 1170 m; 1090 m; 1070 m; 1020 m; 1010 m; 980 s; 920 m; 895 m; 850 m; 820 m; 800 m; 770 m; 740 m, sh; 725 s; 695 s; 505 w; 460 w; 425 vw; 365 vw (vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach; b = breit; sh = Schulter).

DANK

Dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, danken wir für die Unterstützung der Arbeit, Herrn Dr. W. Rozdzinski, Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart, für die Aufnahme des Massenspektrums. Der eine von uns (M. S.) dankt der Max-Planck-Gesellschaft für ein Doktorandenstipendium.

LITERATUR

1. J. Svara, E. Fluck und H. Riffel, *Z. Naturforsch.*, **40b**, 1258 (1985).
2. T. Veszprémi, R. Gleiter, E. Fluck, J. Svara und B. Neumüller, *Chem. Ber.*, **121**, 2071 (1988).
3. E. Fluck, B. Neumüller, G. Heckmann und H. Riffel, *Phosphorus and Sulfur*, **34**, 47 (1987).
4. W. Plass, G. Heckmann, E. Fluck, C. Krüger und S. Werner, *Z. Naturforsch.*, **45b**, 1487 (1990).
5. E. Fluck, G. Heckmann, W. Plass, H. Bögge und A. Müller, *Phosphorus, Sulfur, und Silicon*, **56**, 49 (1991).
6. E. Fluck, B. Neumüller, G. Heckmann und H. Riffel, *Phosphorus and Sulfur*, **37**, 159 (1988).
7. E. Fluck, B. Neumüller, G. Heckmann, W. Plass und P. G. Jones, *New J. Chem.*, **13**, 383 (1989).
8. E. Fluck, W. Plass und G. Heckmann, *Z. anorg. allg. Chem.*, **588**, 181 (1990).
9. E. Fluck, W. Plass, G. Heckmann, H. Bögge und A. Müller, *Z. Naturforsch.*, **46b**, 202 (1991).
10. W. Plass, G. Heckmann und E. Fluck, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **55**, 19 (1991).
11. E. Fluck, B. Neumüller und H. Riffel, *Z. anorg. allg. Chem.*, **576**, 81 (1989).
12. E. Fluck, M. Spahn, G. Heckmann, H. Borrmann und A. Obermeyer, *Heteroatom Chem.*, im Druck.
13. G. C. Levy und J. D. Cargioli, *J. Magn. Res.*, **6**, 143 (1972).