

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>

DIASTEROMERE ORGANOPHOSPHORVERBINDUNGEN. III¹ SYNTHESE, NMR UND KRISTALLSTRUKTUR VON MESO-[CH₃(t-C₄H₉)P(S)]₂O

Gerhard Hägele^a; Wolfgang Kückelhaus^a; Gudrun Tossing^a; Dietrich Mootz^a; Hans-Georg Wussow^a

^a Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität Düsseldorf, Düsseldorf

To cite this Article Hägele, Gerhard , Kückelhaus, Wolfgang , Tossing, Gudrun , Mootz, Dietrich and Wussow, Hans-Georg(1985) 'DIASTEROMERE ORGANOPHOSPHORVERBINDUNGEN. III¹ SYNTHESE, NMR UND KRISTALLSTRUKTUR VON MESO-[CH₃(t-C₄H₉)P(S)]₂O', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 22: 2, 241 — 246

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648508073453

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648508073453>

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.

DIASTEREOOMERE ORGANOPHOSPHORVERBINDUNGEN. III¹ SYNTHESE, NMR UND KRISTALLSTRUKTUR VON MESO-[CH₃(t-C₄H₉)P(S)]₂O

GERHARD HÄGELE,* WOLFGANG KÜCKELHAUS, GUDRUN
TOSSING, DIETRICH MOOTZ* und HANS-GEORG WUSSOW

*Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Düsseldorf, Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf*

(Received September 5, 1984)

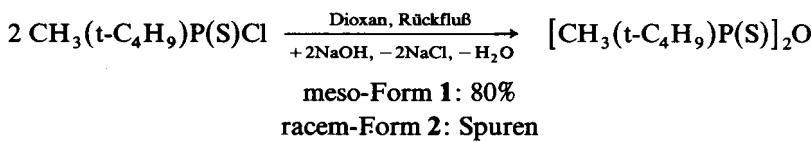
Reaction of CH₃(t-C₄H₉)P(S)Cl with NaOH in dioxane yields meso-[CH₃(t-C₄H₉)P(S)]₂O. Results of NMR studies and an X-ray structure analysis are reported.

Im Rahmen von stereochemischen Untersuchungen an Organophosphorverbindungen wurde eine Reihe von Diphosphanderivaten des Typs [CH₃(t-C₄H₉)P(X)]₂Y (X = S; Y = S) synthetisiert² und eine diastereomerenspezifische Interpretation³ ihrer [AR_nX_n]₂-NMR-Spektren^{4,5} mit Hilfe einiger Kristallstrukturbestimmungen⁶ durchgeführt. Zum weiteren Verständnis substituentenspezifischer Einflüsse auf chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten interessierte das Methyl-t-butyl-thiophosphinsäureanhydrid [CH₃(t-C₄H₉)P(S)]₂O.

Synthese und NMR

Erwärmte man eine verdünnte Lösung von CH₃(t-C₄H₉)P(S)Cl⁷ in Aceton mit CH₃(t-C₄H₉)PSO_{Na}⁷ auf 65°C, so bildet sich nicht ein Diastereomerengemisch asymmetrischer Anhydride CH₃(t-C₄H₉)P(S)—S—(O)P(t-C₄H₉)CH₃, sondern der meso- und racem-Formen des symmetrischen [CH₃(t-C₄H₉)P(S)]₂O im Verhältnis 33 : 67. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung (Aceton-d₆) beobachtet man zwei Singulets bei δ_P = 111.38 bzw. 110.97. Die diastereomerenspezifische Zuweisung der ³¹P-Resonanzen gelang nach Auffindung einer ergiebigen Synthese der meso-Form und deren Absicherung als solcher durch Kristallstrukturanalyse.

Die meso-Form 1 bildet sich in nahezu diastereomerenselektiver Reaktion nach:



und kann aus dem Reaktionsgemisch nach Umkristallisieren aus Ligroin in Form farbloser Nadeln isoliert werden.

*Sonderdruckanforderungen: Prof. Dr. G. Hägele oder Prof. Dr. D. Mootz.

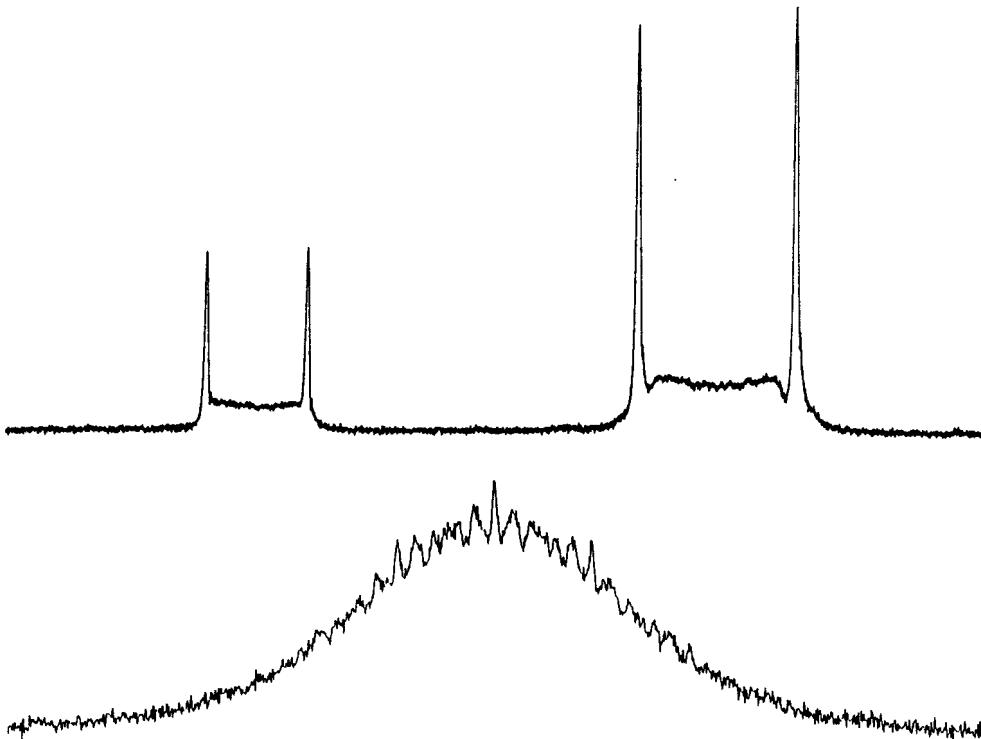


ABBILDUNG 1 NMR-Spektren von meso-[CH₃(t-C₄H₉)P(S)]₂O **1** 30% Lösung in C₆D₆. oben: 90 MHz ¹H-CW-Spektrum. Links im Bilde das Signal der Methylgruppe, rechts die t-Butylgruppe. Kalibrationsstrecke 20 Hz. unten: 36.43 MHz ³¹P-FT-Spektrum. Kalibrationsstrecke 50 Hz.

Spuren der racem-Form **2** lassen sich in den Mutterlaugen durch ³¹P{¹H}-NMR nachweisen. Man beobachtet Signale bei $\delta_p = 110.86$ bzw. 109.55 für eine 3%ige Lösung in Toluol-d₈. Die Resonanz bei höherem δ_p -Wert muß hier wie in Aceton-d₆ der meso-Form **1** zugeordnet werden.

Wie Abbildung 1 zeigt, weisen die ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren der meso-Form **1** das typische Erscheinungsbild eines [AR_nX_n]₂-Spinsystems auf. Grundlagen und Analyse dieser Systeme werden an anderer Stelle³ ausführlich beschrieben. Durch Lorentz-Linienform-Simulation mit den eigenen Programmen DOKI77 und DOKI78⁸ wurden die ¹H und ³¹P-NMR-Parameter erhalten. Im Vergleich der Modellsubstanzen^{4,9,10} [(CH₃)₂P(S)]₂O **3** und [(t-C₄H₉)₂P(S)]₂O **4** mit **1** erkennt man, daß ein Austausch der Methyl- gegen die sperrigere t-Butylgruppe mit einem charakteristischen Anstieg der NMR-Parameter $^2J_{PH}$, δ_H (PCH₃), $^1J_{PP}$ und δ_p verknüpft ist.

Präparativer Teil

Zur Darstellung von meso-[CH₃(t-C₄H₉)P(S)]₂O **1** werden 17 g (0.1 Mol) CH₃(t-C₄H₉)P(S)Cl,⁷ 4 g (0.1 Mol) NaOH, 50 ml Dioxan und 2 ml H₂O unter Rühren 20 Std. lang zum Rückfluß erwärmt. Die anfänglich heterogene Flüssigkeit

klart nach einigen Stunden des Erwärmens auf; dann setzt allmählich die Ausfällung von NaCl ein. Nach beendeter Reaktion wird abgekühlt, vom Niederschlag abgesaugt und die resultierende Lösung am Rotationsverdampfer eingeengt. Der verbleibende Rückstand wird in Benzol aufgenommen, erneut klarfiltriert und eingeengt. Durch Umkristallisation aus Ether/Ligroin (30/50) isoliert man das schwerlösliche Rohprodukt, das, aus Ligroin (30/50) umkristallisiert, in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 110.5–111°C anfällt. Ausbeute: 11.5 g, 80%. C₁₀H₂₄OP₂S₂ (286.4): Ber.: C, 41.94; H, 8.45; P, 21.63; S, 22.39. Gef.: C, 42.46; H, 8.41; P, 21.12; S, 21.74. MS 286 (M⁺)

Kristallstruktur

Über Ergebnisse der Kristallstrukturbestimmung wurde in Form eines Tagungsbeitrages bereits kurz berichtet.¹ Die Kristalle sind monoklin. Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen führten zu Cc und C2/c als mögliche Raumgruppen, von denen bei der nachfolgenden vollständigen Strukturbestimmung Cc als gültig erkannt wurde. Winkelmessungen an 15 starken Reflexen höherer Ordnung auf einem Diffraktometer Syntex P2₁ mit MoK α -Strahlung und Graphitmonochromator führten zu den Gitterkonstanten a = 1818.6(3), b = 825.0(3), c = 1131.8(3) pm, β = 108.26(2)°. Mit diesen Werten errechnet sich bei Annahme von vier Molekülen 1 pro Elementarzelle eine im Vergleich mit ähnlichen Substanzen⁶ plausibel erscheinende Dichte von d_x = 1.18 mg · mm⁻³.

Die Intensitäten von 1665 symmetrieeunabhängigen Reflexen mit $2\theta \leq 52^\circ$ wurden auf dem genannten Diffraktometer im Omega-Scan vermessen. Von Diesen wurden 1291 mit $I > 1.5\sigma_I$ als beobachtet eingestuft. Bei der Reduktion der Intensitätsmessungen zu Strukturamplituden wurde von einer Absorptionskorrektur abgesehen ($\mu_{\text{MoK}\alpha} = 0.5 \text{ mm}^{-1}$).

TABELLE I

Parameter der Nichtwasserstoffatome, Standardabweichungen in Klammern. Unter B in 10⁴ pm² ist der äquivalente isotrope thermische Parameter angegeben, der aus den anisotropen Parametern B_{ij} errechnet wurde nach

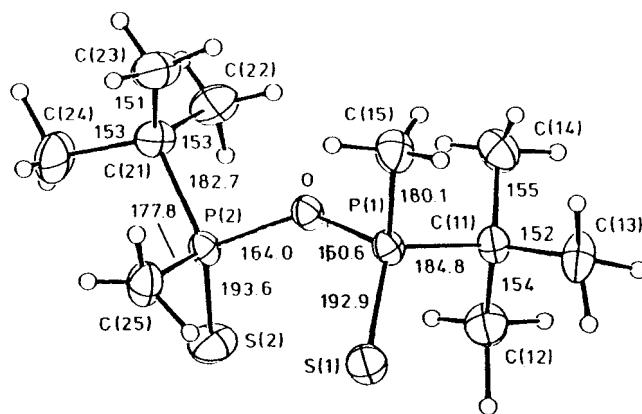
$$B = (B_{11}a^{*2}a^2 + \dots + B_{23}b^{*2}bc \cos \alpha)/3$$

Atom	X	Y	Z	B
P(1)	0.3313(1)	0.1648(2)	0.2468(1)	3.62(3)
P(2)	0.1597(1)	0.1782(2)	0.2171(1)	3.69(3)
S(1)	0.3279(1)	-0.0536(2)	0.1844(2)	5.73(5)
S(2)	0.1036(1)	0.1851(2)	0.0409(2)	6.62(6)
O	0.2500	0.2375(4)	0.2500	3.9(1)
C(11)	0.3642(3)	0.3186(6)	0.1559(5)	4.3(2)
C(12)	0.3128(4)	0.3051(8)	0.0192(6)	6.1(2)
C(13)	0.4480(4)	0.2801(9)	0.1670(6)	6.5(2)
C(14)	0.3577(4)	0.4896(8)	0.2082(7)	6.5(2)
C(15)	0.3893(3)	0.1845(9)	0.4074(6)	5.8(2)
C(21)	0.1250(3)	0.3219(7)	0.3105(5)	4.8(2)
C(22)	0.1297(4)	0.4936(8)	0.2613(7)	6.6(2)
C(23)	0.1748(4)	0.3095(9)	0.4453(6)	6.6(2)
C(24)	0.0406(4)	0.2808(11)	0.2955(8)	8.1(3)
C(25)	0.1648(4)	-0.0187(7)	0.2829(7)	5.9(2)

Die Struktur wurde nach der Schweratommethode gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate nur mit den beobachteten Reflexen, bewichtet nach $w = 1/(\sigma_F^2 + 0.0004 \cdot F_0^2)^2$, verfeinert. Die Lagen der H-Atome konnten bis auf vier, die anfänglich konstruiert wurden, aus Differenz-Fouriersynthesen entnommen werden. Ihre Verfeinerung erfolgte mit isotrop gehaltenen bei $B = 8 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$ fixierten thermischen Parametern. Es resultierten die unbewichteten (bewichteten) R-Werte 0.042 (0.045) und 0.074 (0.062) für die beobachteten Reflexe allein bzw. bei Einschluß auch der nicht beobachteten Reflexe. Die erhaltenen Parameter der Nichtwasserstoffatome sind in Tabelle I aufgelistet. Die anisotropen Parameter dieser Atome, die Koordinaten der H-Atome sowie die beobachteten und berechneten Strukturfaktoren sind von den Autoren (D.M.) erhältlich. Alle Berechnungen wurden mit einer modifizierten Version des Programmsystems EXTL (Syntex) auf einer Eclipse S/2000 (Data General) durchgeführt.

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur lässt sich durch ein ganzes zusammenhängendes Molekül in allgemeiner Lage beschreiben. Es besitzt meso-Konfiguration. Abbildung 2 zeigt die Bindungslängen und Abbildung 3 die Newman-Projektion entlang des P—P-Vektors mit entsprechenden Diederwinkeln. Tabelle II enthält die Bindungswinkel. Auf die Angabe der Abstände und Winkel unter Beteiligung von H-Atomen wird verzichtet.

Größere und wahrscheinlich signifikante Unterschiede zwischen den beiden Molekühlhälften zeigen nur die Bindungslängen und Bindungswinkel, an denen das zentrale Brücken-O-Atom beteiligt ist. Es bleibt offen, ob diese Differenzen durch einen systematischen Fehler in den Meßdaten verursacht sind oder mit der im Kristall vorliegenden, auch nicht annähernd symmetrischen, Konformation des Moleküls zusammenhängen. In der Kristallstruktur der racemForm des im übrigen substitutionsanalogen $[\text{CH}_3(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})]_2\text{S}$,⁶ in der ebenfalls erst ein ganzes Molekül in allgemeiner Lage die asymmetrische Einheit bildet, seine Konformation aber fast symmetrisch ist, bestehen ähnliche Unterschiede nicht.—Ein weiterer Vergleich



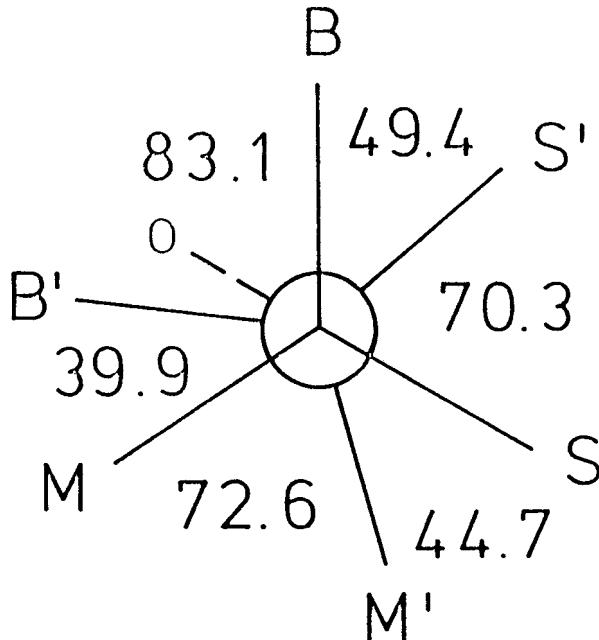


ABBILDUNG 3 Newman-Projektion in Richtung des P(1) → P(2)-Vektors mit Diederwinkeln in [°].

TABELLE II
Bindungswinkel mit Standardabweichungen in Klammern

	$n = 1$	$n = 2$
S(n)—P(n)—O	115.7(2)°	113.3(2)°
S(n)—P(n)—C(n1)	114.6(2)	114.3(2)
S(n)—P(n)—C(n5)	113.3(2)	113.6(2)
O—P(n)—C(n1)	102.5(3)	100.2(3)
O—P(n)—C(n5)	101.3(3)	105.1(3)
C(n1)—P(n)—C(n5)	108.1(3)	109.4(3)
P(n)—C(n1)—C(n2)	108.0(4)	108.7(4)
P(n)—C(n1)—C(n3)	107.6(4)	109.5(4)
P(n)—C(n1)—C(n4)	109.6(4)	107.0(5)
C(n2)—C(n1)—C(n3)	110.2(5)	110.2(5)
C(n2)—C(n1)—C(n4)	110.8(5)	109.4(6)
C(n3)—C(n1)—C(n4)	110.7(5)	111.1(6)
P(1)—O—P(2)	138.2(2)°	

dieser beiden Strukturen zeigt für 1 am zentralen Brückenatom zusammen mit den hier viel kleineren Abständen (Mittelwert 162.3 pm für P—O gegenüber 212.5 pm für P—S⁶) erwartungsgemäß einen viel größeren Winkel (138.2° für P—O—P gegenüber 104.78° für P—S—P⁶).

DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen. Die präparativen und spektroskopischen Untersuchungen wurden durch eine Forschungsbeihilfe des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt. G. H. dankt für Personal- und Sachmittel.

LITERATUR

1. Mitteilung II dieser Serie: [6].
2. G. Hägele, G. Tossing, W. Kückelhaus und J. Seega, *Z. Naturforsch.*, Teil b, im Druck.
3. G. Hägele, G. Tossing, W. Kückelhaus, J. Seega und R. K. Harris, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.
4. G. Hägele, Habilitationsschrift, Universität Düsseldorf (1972).
5. G. Hägele und R. K. Harris, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **76**, 910 (1972); G. Hägele, R. K. Harris und J. Nichols, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1973, 79.
6. H. Wunderlich und H.-G. Wussow, *Z. Naturforsch.*, Teil b, im Druck.
7. W. Kuchen und G. Hägele, *Chem. Ber.*, **103**, 2274 (1970).
8. G. Hägele und W. Kückelhaus, Programmfortwicklungen 1977/78, nicht veröffentlicht. Kopien sind von den Autoren erhältlich.
9. G. Hägele, W. Kuchen und W. Steinberger, *Z. Naturforsch.*, **29b**, 349 (1974).
10. V. L. Foss, V. A. Solodenko, Yu. A. Veits und I. F. Lutsenko, *Zhur. Obsh. Khim.*, **49**, 1724 (1979); *J. Gen. Chem.*, **49**, 1510 (1980) (Engl. Transl.).
11. D. Mootz, H. Wunderlich und H.-G. Wussow, *Acta Cryst.*, **A37**, C-214 (1981).
12. C. K. Johnson, Programm ORTEP II, ORNL 5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., USA (1976).