

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>

SYNTHESE VON BIS(ALKYLTRITHIOCARBONATO)ORGANYLUND MONO(ALKYLTRITHIOCARBONATO)-DIORGANYL-PHOSPHANEN

Markus Wieber^a; Bernd Bauer^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, Würzburg

To cite this Article Wieber, Markus and Bauer, Bernd(1988) 'SYNTHESE VON BIS(ALKYLTRITHIOCARBONATO)ORGANYLUND MONO(ALKYLTRITHIOCARBONATO)-DIORGANYL-PHOSPHANEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 35: 1, 93 — 98

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648808079371

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808079371>

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.

SYNTHESE VON BIS(ALKYLTRITHIOCARBONATO)ORGANYL- UND MONO(ALKYLTRITHIOCARBONATO)- DIORGANYL-PHOSPHANEN

MARKUS WIEBER* und BERND BAUER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700
Würzburg*

(Received May 20, 1987)

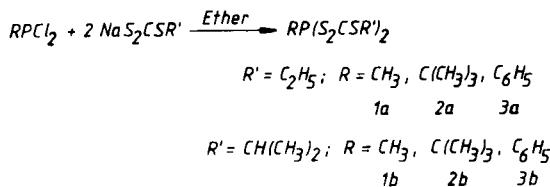
Compounds of the type $RP(S_2CSR')_2$ with $R = \text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{C}_6\text{H}_5$ and of the type R_2PS_2CSR' with $R = \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{C}_6\text{H}_5; R' = \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ are obtained by reaction of organylchlorophosphanes with sodium alkyl trithiocarbonates. IR, NMR and mass spectra have been assigned.

Durch Umsetzung der jeweiligen Organylchlorophosphane mit den entsprechenden Natriumalkyltrithiocarbonaten erhält man Verbindungen des Typs $RP(S_2CSR')_2$ mit $R = \text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{C}_6\text{H}_5$ sowie Verbindungen des Typs R_2PS_2CSR' mit $R = \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{C}_6\text{H}_5; R' = \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}(\text{CH}_3)_2$. IR- und NMR-Spektren sowie Massenspektren wurden zugeordnet.

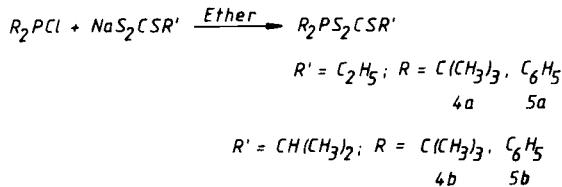
DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN

Organyltrithiocarbonat-Verbindungen des Phosphors sind eine Verbindungs Klasse, über die in der Literatur bislang noch nicht berichtet wurde.

Wir konnten durch Umsetzung der jeweiligen Chlorophosphane mit einem geringen Überschuß der entsprechenden Natriumalkyltrithiocarbonate Bis(alkyltrithiocarbonato)organylphosphane **1–3** erhalten:



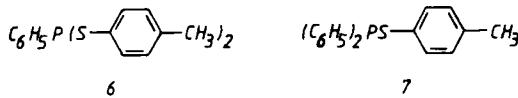
Nach der gleichen Methode konnten auch Mono(alkyltrithiocarbonato)diorganylphosphane **4** und **5** dargestellt werden:



* Author to whom all correspondence should be addressed.

Bei Versuchen, Verbindung **3a** durch Einschiebungsreaktion von Bis(ethylthio)phenylphosphan mit Kohlenstoffdisulfid zu synthetisieren, wurde das Edukt unverändert wiedergewonnen.

Da das wasserfreie Natriumsalz des Trithiocarbonsäure-4-methylphenylesters nicht nach der oben für die einfachen Alkylester angewandten Methode erhalten werden konnte, wurde es nach Andrews *et al.*¹ als THF-Lösung eingesetzt. Die Reaktion mit Dichlorphenylphosphan bzw. Chlordiphenylphosphan lieferte lediglich die noch nicht beschriebenen Thiolate **6** bzw. **7**:



Eigenschaften

Die Verbindungen 1–5 sind hellgelbe bis gelborangefarbene Feststoffe bzw. schwer kristallisierbare orangefarbene bis rote Öle. In Chloroform und Dichlormethan sowie in Benzol und Ether sind sie gut löslich, in Petrolether 30/50 schwerlöslich. In öliger Form sind sie mit allen genannten Lösungsmitteln mischbar. Wie Molekulargewichtsbestimmungen der Verbindungen 2b, 3b, 4b und 5a zeigen, liegen die Substanzen in Lösung monomer vor. Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß zeigen sie — bis auf die Verbindungen 1, deren Halbwertszeit einige Wochen beträgt — auch nach einem Jahr noch keine Zersetzung.

DISKUSSION DER SPEKTREN

IR-Spektren

Die IR-Spektren (s. Tab. I) zeigen Absorptionsbanden für die C-S-Valenzschwingungen, die sich in dem Bereich befinden, der auch für die Alkalosalze der Trithiocarbonsäurealkylester oder die freien Säuren in Lösung charakteristisch ist.^{2,3} Im Vergleich dazu findet man bei zweizähnig gebundenen Alkyltrithiocarbonaten von Übergangsmetallen^{4,5} zwei starke Banden im Bereich zwischen 1000 und 940 cm⁻¹ (vgl. die Übersicht von Gattow und Behrendt⁶).

TABELLE I
C-S-Valenzschwingungen^a ausgewählter Verbindungen

zugeordnete Schwingung	Verbindung					
	2b	3a	3b	4a	4b	5b
ν (C=S)	1077 ss	1078 s	1073 s	1085 s	1080 s	1076 ss
ν_{as} (CS ₂)	843 s	850 m	845 m(Sch)	851 s	846 s	847 m
	820 s(Sch)	830 s(Sch)	830 s(br)	803 m	803 s	825 s(Sch)
	797 ss	807 ss(br)	801 ss	788 s	786 s	807 s(br)
ν_s (CS ₂)	495 m	518 w	499 m	506 w	506 m	513 m
		494 m	479 w			501 m
		479 w				

^a Werte in cm^{-1} . Geschätzte relative Intensitäten der Absorptionsmaxima: ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach; Sch = Schulter, br = breit.

TABELLE II
¹H-NMR-Signale^a der Verbindungen 1–5

Resonanzsignal (Multiplizität ^b)	Verbindung									
	1a	1b	2a	2b	3a	3b	4a	4b	5a	5b
CH ₃ -P (d)	1.94 (13.8)	1.93 (13.8)	—	—	—	—	—	—	—	—
CH ₃ -C-P (d)	—	—	1.36 (13.8)	1.34 (13.8)	—	—	1.32 (12.7)	1.35 (12.6)	—	—
C ₆ H ₅ -P (m)	—	—	—	—	—	—	—	—	7.25–7.83	7.22–7.84
o-H (m)	—	—	—	—	7.73–8.08	7.73–8.05	—	—	—	—
m-, p-H (m)	—	—	—	—	7.33–7.67	7.35–7.60	—	—	—	—
CH (sept)	—	4.17	—	4.17	—	4.10	—	4.20	—	4.10
CH ₂ (q)	3.41	—	3.40	—	3.35	—	3.40	—	3.28	—
CH ₃ (d) bzw. (t)	1.37	1.44	1.38	1.44	1.32	1.37	1.37	1.43	1.23	1.33

^a Chemische Verschiebung in ppm; in Klammern: Kopplungskonstante in Hz.

^b Es bedeuten: d = Dublett, t = Tripplett, q = Quartett, sept = Septett, m = Multiplett.

NMR-Spektren

Die ¹H- (s. Tab. II) sowie ¹³C-NMR-Spektren weisen ähnliche Werte auf wie die entsprechenden Mono- bzw. Diester der Trithiocarbonsäure.^{7–9}

Die ³¹P-Resonanzsignale (s. Tab. III) der Bis-alkyltrithiocarbonato-Verbindungen 1 bzw. 3 liegen bei ca. 42 bzw. 32 ppm. Im Vergleich dazu sind die Werte der entsprechenden Bis-dithiocarbamato-Verbindungen deutlich zu höherem Feld verschoben (–20 bis –10 ppm bzw. –16 bis –10 ppm), was auf eine, allerdings schwache, asymmetrisch zweizähnige Koordination der Dithiocarbamatliganden zurückgeführt werden kann.^{10–12} Für die Mono-isopropyltrithiocarbonato-Verbindung 5b (25 ppm) und die entsprechende Dithiocarbamatverbindung (11 ppm) fällt die Differenz der Resonanzsignale dementsprechend kleiner aus. Die Resonanzsignale der *tert*-Butylphosphane 2 bzw. 4 liegen im Vergleich zu den Signalen der entsprechenden Verbindungen 1 und 3 bzw. 5 um ca. 50 ppm bei tieferem Feld — ein Effekt, der auch bei anderen *tert*-Butylphosphanen beobachtet wird.¹³

Massenspektren

Von den Verbindungen 3b und 4b wurden Massenspektren angefertigt, die den Peak des entsprechenden Moleküliums nur in geringer Intensität aufweisen. Die

TABELLE III
³¹P-NMR-Signale^a der Verbindungen 1–5 sowie analoger Dithiocarbamatverbindungen^b

Resonanzsignal	Verbindung									
	1a	1b	2a	2b	3a	3b	4a	4b	5a	5b
Verbindung 1–5	42.6	41.0	89.4	89.0	33.2	31.7	75.0	74.0	25.2	24.5
analoge Dithiocarbamatverb. ^c	–9.7	–19.6	—	—	–9.8	–16.3	—	—	—	10.7

^a Chemische Verschiebung in ppm.

^b Unveröffentl. Werte.¹⁰

^c Die analoge Dithiocarbamatverbindung zu RP(S₂CSR')₂ (1, 3) ist RP(S₂CNR'₂)₂, zu 5b ist es (C₆H₅)₂PS₂CN[CH(CH₃)₂]₂.

nächsthöchsten registrierten Massenpeaks entsprechen dem Molekülpeak minus einer CS₂-Einheit (**3b**) bzw. minus einer *tert*-Butylgruppe (**4b**).

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Versuche wurden in ausgeheizten Apparaturen unter N₂-Atmosphäre durchgeführt.

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Varian T 60 (60 MHz, int. Standard TMS) bei ca. 30°C Meßtemperatur aufgenommen. Die ³¹P-NMR-Spektren (ext. Standard 85%ige H₃PO₄) wurden mit einem Bruker WH 90 (36.4 MHz) und die ¹³C-NMR-Spektren (int. Standard TMS) ebenfalls mit einem Bruker WH 90 (22.6 MHz) sowie einem Bruker AC 200 (50.3 MHz) bei ca. 30°C Meßtemperatur angefertigt; sie sind ¹H-breitbandentkoppelt. Als Lösungsmittel diente Deuterochloroform. Der C,H,N-Gehalt der Verbindungen wurde verbrennungsanalytisch bestimmt, der Schwefelgehalt nach der Methode von Schöniger ermittelt. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden durch Differential-Thermoanalyse mit einem Du Pont Mod. 990 Thermal-Analyser erhalten oder an einer Kupferblock-Apparatur (unkorr.) gemessen. Die Massenspektren wurden mit einem Varian MAT CH 7 Massenspektrographen erstellt.

Die IR-Messungen führten wir jeweils in Tetrachlorkohlenstoff und in Pentan (für den Bereich 700–900 cm⁻¹) mit einem Perkin Elmer 283 Spektrographen durch. Die Molekulargewichtsbestimmungen erfolgten kryoskopisch bzw. osmotisch in Benzol oder Dichlormethan.

Die verwendeten wasserfreien Natriumalkyltrithiocarbonate wurden nach einer modifizierten Literaturmethode¹⁴ dargestellt: Natriumethyltrithiocarbonat, Zersp. 87°C; Natriumisopropyltrithiocarbonat, Zersp. 131–133°C.

Darstellung der Verbindungen 1–5

Allgemeine Arbeitsvorschrift. Umsetzung von Methyl-, *tert*-Butyl- bzw. Phenyl-dichlorphosphoran mit Natriumalkyltrithiocarbonaten: Zu einer Suspension von 2.1 Moläquivalenten des Natriumsalzes in Ether wird unter Rühren bei Raumtemp. ein Moläquivalent des jeweiligen Phosphans, gelöst in Ether, getropft. Nach beendeter Zugabe wird 3 h bei Raumtemp. gerührt. Der hellgelbe Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Die Verbindungen fallen als Öle an.

Die Umsetzung von Di-*tert*-butyl- bzw. Diphenylchlorphosphoran mit 1.1 Moläquivalenten Natriumalkyltrithiocarbonaten erfolgt analog.

Die Verbindungen **1** und **3** wurden aus Ether/Petrolether-Mischungen bei –40 bis –75°C umkristallisiert, während bei **2b** nur noch intensives Rühren in Pentan zwischen –50 und –60°C wenig gelbe Festsubstanz ergab und bei **2a** sowie **5a** keine Kristallisation erreicht werden konnte. Die Verbindungen **4a** bzw. **4b** wurden durch Rühren in Ether/Petrolether bzw. Petrolether bei –70°C kristallisiert. **5b** fiel nach Abziehen des Lösungsmittels in fester Form an und konnte durch Waschen mit Ether analysenrein erhalten werden.

Bis(ethyltrithiocarbonato)methylphosphan 1a. Hellgelbes Kristallpulver.
 $C_7H_{13}PS_6$ (320.5); Ausb. 70%; Schmp. 0°C; C 26.68 (ber. 26.23); H 4.41 (4.09)%.

Bis(isopropyltrithiocarbonato)methylphosphan 1b. Hellgelbes Kristallpulver.
 $C_9H_{17}PS_6$ (348.6); Ausb. 57%; Schmp. 11–12°C; C 30.90 (ber. 31.01); H 4.76 (4.92)%.

Bis(ethyltrithiocarbonato)tert-butylphosphan 2a. Dunkelorangefarbenes Öl.
 $C_{10}H_{19}PS_6$ (362.6); Ausb. 96%; C 33.07 (ber. 33.12); H 5.35 (5.28)%.

Bis(isopropyltrithiocarbonato)tert-butylphosphan 2b. Gelbes Kristallpulver.
 $C_{12}H_{23}PS_6$ (390.7); Ausb. 95% (Öl), 25% (Feststoff); Schmp. 36°C; C 37.33 (ber. 36.89); H 6.25 (5.93)%; MG (osmometrisch in Benzol): 371.

Bis(ethyltrithiocarbonato)phenylphosphan 3a. Gelbes Kristallpulver.
 $C_{12}H_{15}PS_6$ (382.6); Ausb. 53%; Schmp. 40°C; C 37.75 (ber. 37.67); H 4.15 (3.95); S 50.40 (50.28)%.

Bis(isopropyltrithiocarbonato)phenylphosphan 3b. Gelbes Kristallpulver.
 $C_{14}H_{19}PS_6$ (410.7); Ausb. 66%; Schmp. 68°C; C 40.65 (ber. 40.95); H 4.60 (4.66); S 47.49 (46.85)%; ^{13}C -NMR: $\delta(CS)(d, ^2J_{PC} = 21.3 \text{ Hz}) = 220.7 \text{ ppm}$; $\delta(P-C_{\text{Phenyl}})(d, ^1J_{PC} = 42.7 \text{ Hz}) = 133.5 \text{ ppm}$; $\delta(P-C_{\text{Phenyl}})(d, ^2J_{PC} = 22.8 \text{ Hz}) = 132.6 \text{ ppm}$; $\delta(P-C_{\text{Phenyl}})(^4J_{PC} \approx 0 \text{ Hz}) = 130.5 \text{ ppm}$; $\delta(P-C_{\text{Phenyl}})(d, ^3J_{PC} = 6.6 \text{ Hz}) = 128.5 \text{ ppm}$; $\delta(CH)(d, ^4J_{PC} = 4.4 \text{ Hz}) = 43.9 \text{ ppm}$; $\delta(CH_3) = 21.73 \text{ ppm}$; $\delta(CH_3) = 21.67 \text{ ppm}$; MS (70 eV, Ionenquelle 200°C, Tiegeltemp. 50°C): m/e 410 (M^+ , 0.06%), 334 ($M^+ - CS_2$, 3%), 259 ($C_6H_5PSC(S)SC_3H_7^+$, 19%), 215 ($C_6H_5P(S)SC_3H_7^+$, 13%), 173 ($C_6H_5P(S)SH^+$, 42%), 119 ($C_3H_7CS_2^+$, 14%), 107 ($C_3H_7PSH^+$, 10%), 95 (PS_2^+ , 10%), 77 ($C_6H_5^+$, 13%), 76 ($CS_2^+ + C_3H_7SH^+$, 86%), 75 ($C_3H_7S^+$, 6%), 63 (PS^+ , 58%), 43 ($C_3H_7^+ + PC^+$, 100%), 42 ($C_3H_6^+$, 6%), 41 ($C_3H_5^+$, 34%); MG (kryoskopisch in Benzol): 413.

(Ethyltrithiocarbonato)di-tert-butylphosphan 4a. Hellgelbes Kristallpulver.
 $C_{11}H_{23}PS_3$ (282.5); Ausb. 89%; Schmp. 47°C; C 46.22 (ber. 46.77); H 8.42 (8.21); S 34.39 (34.05)%.

(Isopropyltrithiocarbonato)di-tert-butylphosphan 4b. Hellgelbes Kristallpulver.
 $C_{12}H_{25}PS_3$ (296.5); Ausb. 82%; Schmp. 39°C; C 47.98 (ber. 48.61); H 8.22 (8.50); S 34.13 (32.44)%; ^{13}C -NMR: $\delta(CS)(d, ^2J_{PC} = 20.6 \text{ Hz}) = 225.0 \text{ ppm}$; $\delta(CH)(d, ^4J_{PC} = 8.1 \text{ Hz}) = 43.5 \text{ ppm}$; $\delta(P-C)(d, ^1J_{PC} = 31.6 \text{ Hz}) = 35.9 \text{ ppm}$; $\delta(C-CH_3)(d, ^2J_{PC} = 15.4 \text{ Hz}) = 29.7 \text{ ppm}$; $\delta(CH-CH_3) = 21.7 \text{ ppm}$; MS (70 eV, Ionenquelle 200°C, Tiegeltemp. 40°C): m/e 296 (M^+ , 1.5%), 239 ($C_4H_9PSC(S)SC_3H_7^+$, 21%), 177 ($((C_4H_9)_2PS^+$, 9%), 121 ($C_4H_9PSH^+$, 30%), 119 ($C_3H_7CS_2^+$, 7%), 87 ($C_4H_8P^+$, 22%), 76 (CS_2^+ , 12%), 57 ($C_4H_9^+$, 100%), 43 ($C_3H_7^+ + PC^+$, 33%), 41 ($C_3H_5^+$, 41%); MG (osmometrisch in Dichlormethan): 300.

(Ethyltrithiocarbonato)diphenylphosphoran 5a. Orangefarbenes Öl.
 $C_{15}H_{15}PS_3$ (322.5); Ausb. 85%; C 56.06 (ber. 55.87); H 4.95 (4.69); MG (kryoskopisch in Benzol): 356.

(Isopropyltrithiocarbonato)diphenylphosphoran 5b. Dunkelgelbes Kristallpulver.
 $C_{16}H_{17}PS_3$ (336.5); Ausb. 84%; Schmp. 65°C; C 56.70 (ber. 57.11); H 4.88 (5.09); S 28.34 (28.59)%.

Bis(4-methylphenylthio)phenylphosphoran 6. Weißes Kristallpulver.
 $C_{20}H_{19}PS_2$ (354.5) krist. durch Rühren in Petrolether; Ausb. 34%; Schmp. 53°C; C 67.61 (ber. 67.77); H 5.49 (5.40); S 19.05 (18.09)%; 1H -NMR: $\delta(CH_3)$ (s, 6H) = 2.32 ppm; $\delta(S-C_6H_4, m\text{-H})(m, 4H)$ = 7.00–7.32 ppm; $\delta(C_6H_5, m\text{-, p-H} + S-C_6H_4, o\text{-H})(m, 4H)$ = 7.32–7.67 ppm; $\delta(C_6H_5, o\text{-H})(m, 2H)$ = 7.67–8.05 ppm; ^{31}P -NMR: δ = +90.4 ppm.

(4-Methylphenylthio)diphenylphosphoran 7. Weißes Kristallpulver.
 $C_{19}H_{17}PS$ (308.4) krist. durch Rühren in Ether/Petrolether; Ausb. 55%; Schmp. 37°C; C 73.85 (ber. 74.00); H 5.60 (5.56); S 11.10 (10.40)%; 1H -NMR: $\delta(CH_3)(s, 3H)$ = 2.27 ppm; $\delta(S-C_6H_4, m\text{-H})(m, 2H)$ = 7.00–7.28 ppm; $\delta(C_6H_5 + S-C_6H_4, o\text{-H})(m, 12H)$ = 7.33–7.93 ppm; ^{31}P -NMR: δ = +33.9 ppm.

LITERATUR

1. J. M. Andrews, D. Coucouvanis und J. P. Fackler jr., *Inorg. Chem.*, **11**, 493 (1972).
2. D. Hörner und G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **440**, 246 (1978).
3. *Ebd.*, **442**, 204 (1978).
4. G. C. Pelizzi und C. Pelizzi, *Inorg. Chim. Acta*, **4**, 618 (1970).
5. J. Hyde, K. Venkatasubramanian und J. Zubieto, *Inorg. Chem.*, **17**, 414 (1978) und dort zitierte Literatur.
6. G. Gattow und W. Behrendt in A. Senning (Hrsg.): *Topics in Sulfur Chemistry*, Stuttgart: Thieme 1977, Vol. 2, S. 180.
7. D. Hörner und G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **442**, 195 (1978).
8. G. Barany, A. L. Schroll, A. W. Mott und D. A. Halsrud, *J. Org. Chem.*, **48**, 4750 (1983).
9. G. Dauphin und A. Cuer, *Org. Magn. Reson.*, **12**, 557 (1979).
10. Ch. Burschka, M. Wieber und B. Bauer, Röntgenstrukturanalytische Untersuchungen von Bis(dithiocarbamato)phosphanen, in Vorbereitung.
11. R. W. Light, L. D. Hutchins, R. T. Paine und C. F. Campana, *Inorg. Chem.*, **19**, 3597 (1980).
12. V. A. Al'fonsov, I. É. Ismaev, D. A. Pudovik, K. M. Enikeev, M. A. Pudovik, V. K. Khairullin, É. S. Batyeva, A. V. Il'yasov und A. N. Pudovik, *J. Gen. Chem. USSR*, **54**, 1125 (1984).
13. C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **77**, 313 (1977).
14. Houben-Weyl: *Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., Stuttgart: Thieme, Bd. 9, S. 814.