

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>

### $^1\text{H}$ -, $^{13}\text{C}$ -UND $^{31}\text{P}$ -NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN BIS-(DIALKOXYTHIOPHOSPHORYL)-UND-(DIALKOXYPHOSPHORYL)-SULFANEN UND-POLYSULFANEN

Hartmut Komber<sup>a</sup>; Gisbert Grossmann<sup>a</sup>; Axel Kretschmer<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Technische Universität Dresden, Sektion Chemie, Dresden, Mommsenstraße 13

**To cite this Article** Komber, Hartmut , Grossmann, Gisbert and Kretschmer, Axel(1988) ' $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -UND  $^{31}\text{P}$ -NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN BIS-(DIALKOXYTHIOPHOSPHORYL)-UND-(DIALKOXYPHOSPHORYL)-SULFANEN UND-POLYSULFANEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 35: 3, 335 – 343

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648808074338

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808074338>

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.

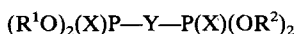
# **$^1\text{H}$ -, $^{13}\text{C}$ - UND $^{31}\text{P}$ -NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN BIS-(DIALKOXYTHIOPHOSPHORYL)- UND -(DIALKOXYPHOSPHORYL)- SULFANEN UND -POLYSULFANEN**

HARTMUT KOMBER, GIBERT GROSSMANN† und  
AXEL KRETSCHMER

*Technische Universität Dresden, Sektion Chemie, DDR-8027 Dresden,  
Mommensenstraße 13*

*(Received May 4, 1987)*

Compounds of the following structure



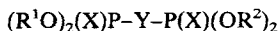
(X = O, Y = S<sub>n</sub> (n = 1-4), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me, iPr;

X = S, Y = S<sub>n</sub> (n = 1-4), R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Me, Et, iPr, iBu;

X = S, Y = S-Se-S, S-Te-S, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me)

were prepared and their NMR spectra were analysed. Depending on the number of sulfur atoms, bonded between the phosphorus atoms, typical ranges of the P-P coupling constants were found for the different sulfanes investigated:  $^2J_{\text{PP}}$  from -10 to -20 Hz,  $^3J_{\text{PP}}$  less than 3 Hz,  $^4J_{\text{PP}}$  from +10 to +13 Hz and  $^5J_{\text{PP}}$  less than 1 Hz. For the small vicinal coupling constants and the relatively large values of  $^4J_{\text{PP}}$  different possibilities of their interpretation are given.

Verbindungen der Struktur



(X = O, Y = S<sub>n</sub> (n = 1-4), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me, iPr;

X = S, Y = S<sub>n</sub> (n = 1-4), R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Me, Et, iPr, iBu;

X = S, Y = S-Se-S, S-Te-S, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me)

wurden synthetisiert und ihre NMR-Spektren analysiert. Für die P-P-Kopplungskonstanten der verschiedenen Sulfane wurden je nach Anzahl der zwischen den Phosphoratomen gebundenen Schwefelatome charakteristische Bereiche gefunden:  $^2J_{\text{PP}}$  von -10 bis -20 Hz,  $^3J_{\text{PP}}$  kleiner als 3 Hz,  $^4J_{\text{PP}}$  von +10 bis +13 Hz und  $^5J_{\text{PP}}$  kleiner als 1 Hz. Für die kleinen vicinalen Kopplungskonstanten und die relativ großen  $^4J_{\text{PP}}$ -Werte werden Interpretationsmöglichkeiten diskutiert.

## **EINLEITUNG**

Phosphororganische Sulfane und Polysulfane werden seit langem als Fungizide, Schmieröladditive und Vulkanisierhilfsmittel verwendet. In den letzten Jahren erlangten sie als Ausgangsstoffe für eine Vielzahl von Synthesen anderer Schwefel-Phosphor-Verbindungen zunehmend Bedeutung. Zusammenfassende

† Author to whom all correspondence should be addressed

Darstellungen zur Chemie dieser Verbindungen gaben Michalski *et al.*<sup>1</sup> sowie Mel'nikov und Khaskin.<sup>2,3</sup>

NMR-spektroskopische Angaben zu diesen Verbindungen finden sich dagegen vergleichsweise nur wenige.<sup>4</sup> Diese Tatsache sowie das Auftreten einiger Polysulfane bei der Reaktion von organischen Hydroperoxiden mit Dithiophosphorsäure-O,O-dialkyl- und -arylestern<sup>5</sup> haben uns veranlaßt, sowohl "symmetrische" ( $R^1 = R^2$ ) als auch "unsymmetrische" ( $R^1 \neq R^2$ ) Verbindungen  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch näher zu charakterisieren:

$(R^1O)_2(X)P-Y-P(X)(OR^2)_2$	Y	S	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S-Se-S	S-Te-S
X							
S		<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
O		<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>		

**1–4:**  $R^1, R^2 = \text{CH}_3$  (**a**),  $\text{CH}_3\text{CH}_2$  (**b**),  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$  (**c**),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$  (**d**);

**5–8:**  $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$  (**a**),  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$  (**c**);

**9, 10:**  $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$  (**a**).

Besondere Beachtung fanden dabei die Kopplungskonstanten  $^{n+1}J_{PP}$  ( $n + 1 = 2–5$ ) in diesen Verbindungen.

## ERGEBNISSE

In den "symmetrischen" Methyl- und Isopropylestern bilden die  $^{31}\text{P}$ -Kerne (A) und die  $^1\text{H}$ -Kerne (X) der  $\text{OCH}_m$ -Gruppen Spinsysteme des Typs  $\text{AA}'\text{X}_{2m}\text{X}'_{2m}$  mit  $J_{\text{XX}'} = 0$ . Für solche Spinsysteme sind von Harris<sup>6</sup> allgemeine Ausdrücke zur Analyse der  $\text{A}(^{31}\text{P})$ - und  $\text{X}(^1\text{H})$ -Spektren abgeleitet worden. Im Falle der Methylester konnte aus den relativ einfachen  $^1\text{H}$ -Spektren (Abb. 1)  $J_{PP}$  unmittel-

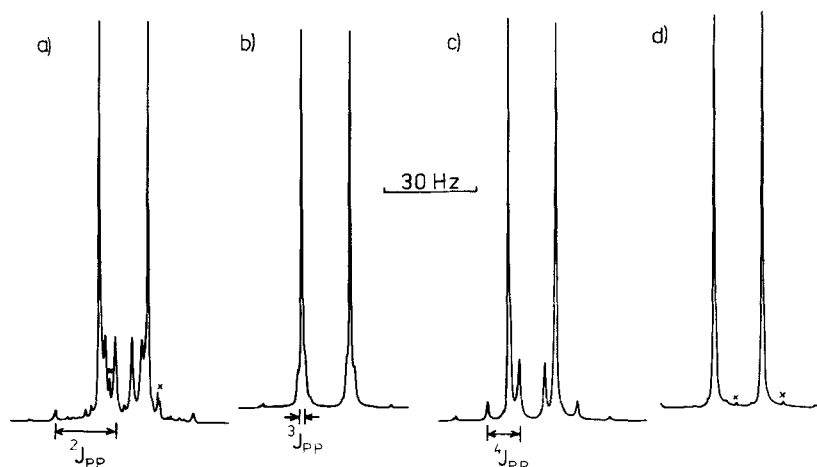


ABBILDUNG 1  $^1\text{H}$ -Spektren der Bis-(dimethoxythiophosphoryl)-sulfane. a) Monosulfan **1aa**; b) Disulfan **2aa**; c) Trisulfan **3aa**; d) Tetrasulfan **4aa**. Die mit  $\times$  gekennzeichneten Linien stammen von Verunreinigungen.

bar abgelesen und  $J_{\text{PH}}$  sowie  $J_{\text{PH}'}$  leicht berechnet werden. Wie zu erwarten, ergibt sich  ${}^{\approx 5}J_{\text{PH}'} \approx 0$  Hz. Da bei den Isopropylestern die OCH-Protonen nicht nur mit den  ${}^{31}\text{P}$ -Kernen, sondern auch mit den sechs Methylprotonen koppeln, ist das  ${}^1\text{H}$ -Spektrum zur Bestimmung von  $J_{\text{PP}}$  nicht geeignet. Deshalb mußte die Analyse der linienreichen  ${}^1\text{H}$ -gekoppelten  ${}^{31}\text{P}$ -Spektren durchgeführt werden.

Die OCH<sub>2</sub>-Protonen der Ethyl- und Isobutylester sind diastereotop und führen zu AA'XX'X''X'''YY'Y''Y'''-Spinsystemen. Das  ${}^1\text{H}$ -gekoppelte  ${}^{31}\text{P}$ -Spektrum ist jedoch, wie eine Computersimulation zeigte, näherungsweise als AA'-Teil eines AA'X<sub>4</sub>X'<sub>4</sub>-Spinsystems auswertbar, da  ${}^3J_{\text{PH}_\text{X}} \approx {}^3J_{\text{PH}_\text{Y}}$  ist. Zur Bestimmung von  $J_{\text{PP}}$  in den "symmetrischen" Verbindungen können auch die  ${}^{13}\text{C}$ -Spektren (Abb. 2b) benutzt werden, die als X-Teile von AA'X-Spinsystemen zu analysieren sind. Unter der für Trisulfane berechtigten Annahme von  $J_{\text{PC}} = 0$  gilt  $N = L$ , und  ${}^4J_{\text{PP}}$  läßt sich leicht berechnen, wenn die Kombinationslinien sichtbar sind:  $J_{\text{PP}} = \frac{1}{2}\sqrt{(\nu_{15} - \nu_{14})^2 - (\nu_{12} - \nu_9)^2}$ . Die Bestimmung der kleinen P-P-Kopplungskonstanten in Di- und Tetrasulfanen erfolgte durch Computersimulation der  ${}^{13}\text{C}$ -Spektren unter Berücksichtigung der Linienintensitäten. In den Tabellen I und II sind die erhaltenen NMR-Daten zusammengestellt.

Da die "unsymmetrischen" Verbindungen nur im Gemisch mit den gleichzeitig entstehenden "symmetrischen" untersucht wurden, war nur die Aufnahme der  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren sinnvoll, aus denen die besonders interessierenden P-P-Kopplungskonstanten sofort bestimmt werden konnten (Tab. II).

Um eine bessere Interpretation der Kopplungsmechanismen zwischen den Phosphorkernen zu ermöglichen, wurden Vorzeichen von P-P-Kopplungskonstanten bestimmt. Die Kompliziertheit der  ${}^1\text{H}$ - und  ${}^{31}\text{P}$ -Spektren

TABELLE I

${}^{13}\text{C}$ - und ausgewählte  ${}^1\text{H}$ -NMR-Daten für Verbindungen des Typs  
(RO)<sub>2</sub>(X)P-Y-P(X)(OR)<sub>2</sub>

	$\delta(\text{OC})$ [ppm]	${}^2J_{\text{PC}}^{\text{a}}$ [Hz]	$\delta(\text{OCC})$ [ppm]	${}^3J_{\text{PC}}^{\text{a}}$ [Hz]	$\delta(\text{OCH}_m)$ [ppm]	${}^3J_{\text{PH}}$ [Hz]
<b>3aa</b>	54,7	-4,4	—	—	3,88	15,5
<b>3bb</b>	64,8	-5,5	15,8	+8,8	4,18 <sup>b</sup> 4,30 <sup>b</sup>	9,8 <sup>b</sup> 9,8 <sup>b</sup>
<b>3cc</b>	74,8	-6,2	23,6 <sup>c</sup> 23,9 <sup>c</sup>	+5,8 <sup>c</sup> +4,8 <sup>c</sup>	4,93	11,2
<b>3dd</b>	74,1	-6,2	28,6 <sup>d</sup>	+8,4	3,85 <sup>b</sup> 3,98 <sup>b</sup>	6,5 <sup>b</sup> 6,5 <sup>b</sup>
<b>7aa</b>	53,6	-4,4	—	—	3,92	12,7
<b>7cc</b>	73,8	-6,6	23,3 <sup>c</sup> 23,4 <sup>c</sup>	+5,9 <sup>c</sup> +4,0 <sup>c</sup>	4,83	8,4
<b>9aa</b>	55,2	-4,8	—	—	3,86	15,5
<b>10aa</b>	<sup>e</sup>	<sup>e</sup>	—	—	3,82	15,4

<sup>a</sup> Die Vorzeichen der Kopplungskonstanten  ${}^2J_{\text{PC}}$  und  ${}^3J_{\text{PC}}$  folgen aus Untersuchungen von McFarlane<sup>9</sup> an entsprechenden phosphororganischen Verbindungen.

<sup>b</sup> Chemische Verschiebungen bzw. Kopplungskonstanten für diastereotope Protonen OCH<sub>A</sub>H<sub>B</sub>.

<sup>c</sup> Diastereotope Methylgruppen.

<sup>d</sup>  $\delta(\text{CH}_3)^{\text{c}} = 18,63$  und  $18,66$  ppm.

<sup>e</sup> Unzureichende Löslichkeit und Stabilität.

TABELLE II  
<sup>31</sup>P-chemische Verschiebungen in ppm und P-P-Kopplungskonstanten in Hz von Verbindungen des Typs (R<sup>1</sup>O)<sub>2</sub>(X)P-Y-P(X)(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Y = S		Y = S <sub>2</sub>		Y = S <sub>3</sub>		Y = S <sub>4</sub>	
		δ <sub>P1</sub>	δ <sub>P2</sub>	δ <sub>P1</sub>	δ <sub>P2</sub>	δ <sub>P1</sub>	δ <sub>P2</sub>	δ <sub>P1</sub>	δ <sub>P2</sub>
			<sup>2</sup> J <sub>PP</sub>			<sup>3</sup> J <sub>PP</sub>		<sup>4</sup> J <sub>PP</sub>	<sup>5</sup> J <sub>PP</sub>
<b>X = S</b>									
<b>1</b>		<b>2</b>		<b>3</b>		<b>4</b>			
aa	Me	83,8	-19,8 <sup>a</sup>	89,5	2,5 <sup>a</sup>	89,2	+10,5 <sup>a</sup>	89,4	<0,6 <sup>b</sup>
ab	Me	84,0	-20,0	89,7	84,6	89,4	+10,6	89,6	84,2 0,6
ac	Me	84,2	-19,5	89,2	82,8	89,8	+11,4	89,7	82,3 0,7
ad	Me	84,1	-19,7	89,7	85,6	89,5	+10,8	89,7	85,1 0,6
bb	Et	78,8	-19,8	84,9	1,5 <sup>b</sup>	84,1	+10,5	84,4	<0,8 <sup>b</sup>
bc	iPr	78,9	-19,1	84,2	83,1	0,9	+11,5	84,4	82,4 0,6
bd	Et	78,8	-19,4	85,0	85,9	1,6	+11,0	84,4	85,1 0,6
cc	iPr	75,8	-18,9	81,7	<0,7 <sup>b</sup>	82,1	+12,2	82,4	≈0 <sup>b</sup>
cd	iPr	75,7	-18,5	83,2	84,6	0,5	+11,7	82,6	85,3 0,7
dd	iBu	79,3	-19,1	85,7	1,0 <sup>b</sup>	85,0	+11,1	85,3	<0,8 <sup>b</sup>
<b>X = O</b>									
<b>5</b>		<b>6</b>		<b>7</b>		<b>8</b>			
aa	Me	18,5	-12,8 <sup>a</sup>	24,6	<1,0 <sup>b</sup>	24,5	+11,3	24,8	≈0 <sup>b</sup>
cc	iPr	13,3	-11,8	18,6	<0,8	18,7	+12,0	18,8	<0,6 <sup>b</sup>
<b>X = S</b>		<b>9</b>		<b>10</b>		<b>Y = S - Se - S<sup>c</sup></b>		<b>Y = S - Te - S</b>	
aa	Me					87,6	≈0		
aa	Me					93,4	≈0		

<sup>a</sup> Aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum.  
<sup>b</sup> Aus <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum.  
Alle anderen P-P-Kopplungskonstanten wurden aus den <sup>31</sup>P- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren bestimmt.  
<sup>c</sup> <sup>77</sup>Se-NMR-Daten für [(iPrO)<sub>2</sub>P(S)]<sub>2</sub>Se: δ(<sup>77</sup>Se) = +619 ppm (bzgl. Me<sub>2</sub>Se); <sup>2</sup>J<sub>Se</sub> = 6,3 Hz (Triplet).  
Die Aufnahme erfolgte an einem BRUKER-Spektrometer AM-250.

der Sulfane und Trisulfane sowie die kleinen P-P-Kopplungen der Di- und Tetrasulfane bieten keine Möglichkeit, die Vorzeichen aus gewöhnlichen Doppelresonanzexperimenten<sup>7</sup> zu bestimmen. Schon Colquhoun und McFarlane<sup>8</sup> verwiesen jedoch auf die Möglichkeit der Vorzeichenbestimmung mittels  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ -Tripelresonanz.

Durch Einstrahlung der entsprechenden  $^{31}\text{P}$ -Resonanzfrequenz auf eine Linie im  $^{31}\text{P}$ - $^{13}\text{C}$ -Satellitenspektrum und Beobachtung des "spin tickling"-Effektes im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum ist es möglich, das relative Vorzeichen von  $J_{\text{PP}'}$  bzgl.  $N = J_{\text{PC}} + J_{\text{P}'\text{C}}$  zu bestimmen. Da  $J_{\text{P}'\text{C}} \ll J_{\text{PC}}$  für alle von uns untersuchten Verbindungen gilt, hat  $N$  das Vorzeichen von  $J_{\text{PC}}$ . McFarlane zeigte, daß die interessierenden Kopplungen  $\text{P}^{\text{V}}\text{-O-C}$  negativ und  $\text{P}^{\text{V}}\text{-O-C-C}$  positiv sind.<sup>9</sup>

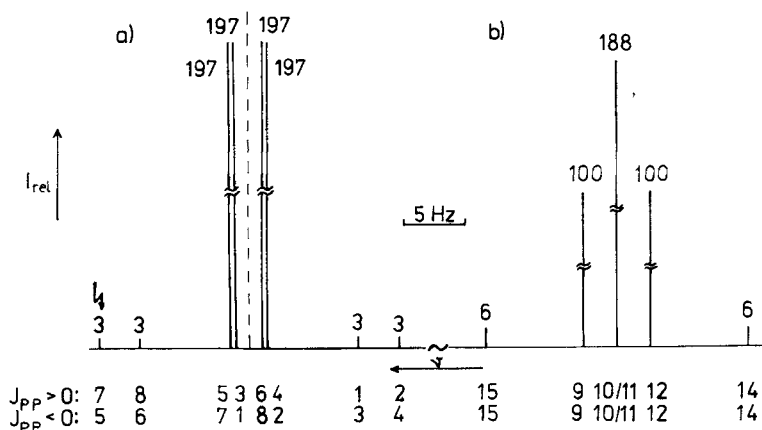


ABBILDUNG 2 AA'X-Strichspektren für Bis-(diethoxythiophosphoryl)-trisulfan-Moleküle **3bb** mit einer  $\text{O}^{13}\text{CH}_2$ -Gruppe bei vollständiger Protonenentkopplung. Die Nummern der Übergänge sind entsprechend<sup>10</sup> für ABX-Systeme bei Berücksichtigung von  $N < 0$  unter den Linien angegeben. Über den Linien stehen die relativen Intensitäten. a)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -Satellitenspektrum (AA'-Teil). Die gestrichelte Linie gibt die Lage des  $^{31}\text{P}$ -Signals der Moleküle mit  $\text{O}^{12}\text{CH}_2$ -Gruppen an ( $I_{\text{rel}} \approx 16500$ ). b)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum (X-Teil).

Die den folgenden Betrachtungen zugrunde gelegte Numerierung der Übergänge erfolgte wie in<sup>10</sup> für das ABX-System angegeben. Der Zusammenhang zwischen Spinzuständen und Übergängen ist aus Abbildung 3 ersichtlich.

Die Linien des AA'-Teiles gruppieren sich bei den untersuchten Verbindungen unmittelbar um das  $^{31}\text{P}$ -Hauptsignal (Abb. 2a). Experimentell konnten sie als  $^{13}\text{C}$ -Satelliten nicht beobachtet werden. Aus diesem Grund wurde in allen Versuchen auf eine berechnete Signallage eingespart. Die Linienzuordnung im X-Teil wird durch das Vorzeichen von  $N$  bestimmt (Abb. 2b). Die Kombinationslinien 14 und 15 waren von zu geringer Intensität, um bei vertretbarer Meßzeit einen beobachtbaren "spin tickling"-Effekt zu zeigen. Zur Interpretation der Experimente war die Beobachtung des Effektes an den Normallinien 9 und 12 jedoch hinreichend.

In Abbildung 4 sind die Ergebnisse von "spin tickling"-Experimenten an Bis-(diethoxythiophosphoryl)-trisulfan dargestellt. Für die  $\text{OCH}_2$ -Gruppe gilt  $N < 0$  und deshalb die in Abbildung 2 getroffene Zuordnung der

Übergangsnummern zu den Linien im Spektrum. Da durch Einstrahlung auf die  $^{31}\text{P}$ -Linie mit höchster Frequenz (Übergang 7 oder 5) im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum der Übergang 12 aufgespalten wird (Abb. 4b), ergibt sich aus Abbildung 3, daß auf den Übergang 7 eingestrahlt wurde und folglich  $^4J_{\text{PP}}$  ein positives Vorzeichen hat. Für die  $\text{CH}_3$ -Gruppe gilt  $N > 0$ , was zu einer paarweisen Vertauschung der Zuordnung der Übergangsnummern (1, 2), (3, 4), (5, 6), (7, 8) und (9, 12) zu den Linien in den Spektren führt. Auf diese Weise wird durch Abbildung 4d das positive Vorzeichen von  $^4J_{\text{PP}}$  bestätigt.

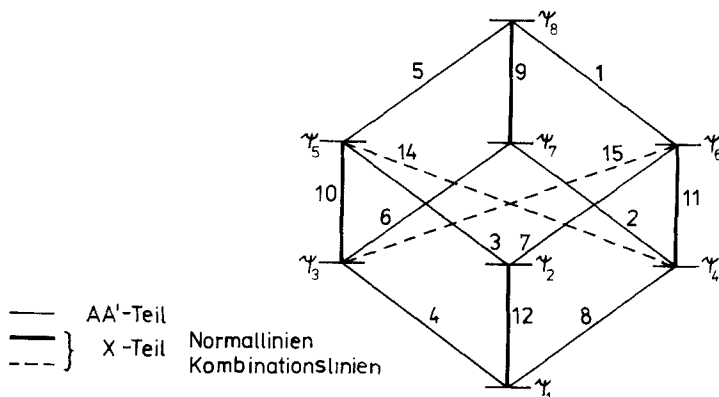


ABBILDUNG 3 Zusammenhang zwischen Spinzuständen und Übergängen für  $\text{AA}'\text{X}$ -Systeme.

“Spin tickling”-Experimente wurden außerdem an den Sulfanen **1bb** und **5cc** durchgeführt und ergaben ein negatives Vorzeichen von  $^2J_{\text{PP}}$ . Erfahrungsgemäß kann angenommen werden, daß in allen untersuchten Sulfanen und Trisulfanen jeweils nur negative bzw. positive P–P-Kopplungskonstanten auftreten (Tab. II).

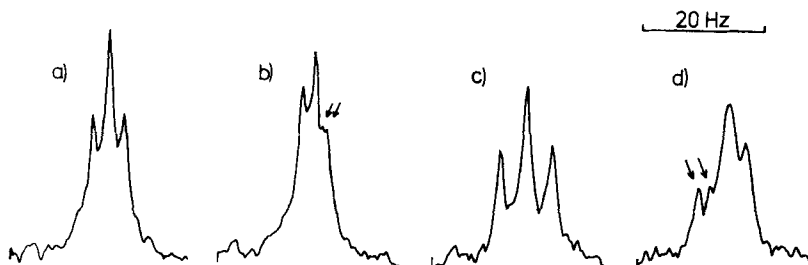


ABBILDUNG 4 Ergebnisse von  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ -Tripelresonanz-Experimenten (“spin tickling”) an Bis-(diethoxythiophosphoryl)-trisulfan **3bb**. a)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum der  $\text{O}^{13}\text{CH}_2$ -Gruppe (es gilt  $N < 0$ ). b) wie a), aber gleichzeitig Einstrahlung auf den  $^{31}\text{P}$ -Übergang bei höchster Frequenz (vgl. Abb. 2a). c)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum der  $^{13}\text{CH}_3$ -Gruppe (es gilt  $N > 0$ ). d) wie c), aber gleichzeitig Einstrahlung auf den  $^{31}\text{P}$ -Übergang bei höchster Frequenz im entsprechenden  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -Satellitenspektrum.

## DISKUSSION

Die in Tabelle 1 zusammengefaßten  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -chemischen Verschiebungen differieren ebenso wie die P–C- und P–H-Kopplungskonstanten nur unwesentlich

von den Werten entsprechender Alkoxyester des 5-wertigen Phosphors.<sup>9</sup> Da auch eine signifikante Abhängigkeit von der Anzahl der Schwefelatome nicht vorhanden ist, wurden nur die Daten der Trisulfane **3** und **7** angegeben.

Charakteristisch für die phosphorchemischen Verschiebungen ist die Hochfeldverschiebung der Sulfane im Vergleich zu den Polysulfanen (Tab. II). Die Thiophosphorylgruppe in  $\beta$ -Stellung zum betrachteten Phosphor erlaubt drei  $\gamma$ -Wechselwirkungen, während in  $\gamma$ -,  $\delta$ - oder  $\varepsilon$ -Stellung dieser Gruppe jeweils nur eine solche Wechselwirkung auftreten kann. Polysulfane mit gleichem Esterrest besitzen nahezu gleiche phosphorchemische Verschiebungen. Bei den "unsymmetrischen" Polysulfanen nimmt die gegenseitige Beeinflussung der Thiophosphorylgruppen mit zunehmender Anzahl der Schwefelatome erwartungsgemäß ab.

Die für die Bis-(dialkoxythiophosphoryl)-sulfane **1aa** bis **1dd** ermittelten Kopplungskonstanten  $^2J_{PP}$  von  $-18,5$  bis  $-20,0$  Hz variieren in Abhängigkeit vom Rest nur gering (Tab. II). Sie entsprechen in ihrer Größe den von Pyrophosphaten und Thiopyrophosphaten bekannten Werten.<sup>4d,11</sup> McFarlane fand für die **P-O-P**-Kopplungskonstante ebenfalls ein negatives Vorzeichen.<sup>12</sup> Erwartungsgemäß führt die Erhöhung der Elektronegativität des Phosphors durch Einführung elektronenziehender Substituenten ( $X = O$ ) zu einer Positivierung der geminalen **P-P**-Kopplung; die Bis-(dialkoxyphosphoryl)-sulfane **5aa** und **5cc** zeigen Werte um  $-12$  Hz.

Die Interpretation der Kopplungskonstanten  $^3J_{PP}$  und  $^4J_{PP}$  in den Di- und Trisulfanen ist komplizierter, da keine Untersuchungen über die Konformationsverhältnisse des **P-S<sub>2(3)</sub>-P**-Fragmentes in Lösungen vorliegen. Für die vicinalen Kopplungskonstanten  $^3J_{PP}$  wurden Werte  $<3$  Hz gefunden (Tab. 2). Wir sehen auf Grund unserer Erkenntnisse zwei Erklärungsmöglichkeiten. Eine Karplus-Abhängigkeit dieser **P-S-S-P**-Kopplung vorausgesetzt, wie sie für **P<sup>V</sup>-C-C-P<sup>V</sup>**-Kopplungskonstanten bekannt ist,<sup>13</sup> läßt einen Diederwinkel von ca.  $80^\circ$ – $100^\circ$  erwarten. Diederwinkel dieser Größe treten bei acyclischen organischen Disulfanen auf<sup>14</sup> und wurden auch für Bis-(diethylthiophosphinyl)-diselenan<sup>15</sup> bestimmt. Die Kristallstruktur von **2cc** zeigt überraschenderweise einen Diederwinkel von  $180^\circ$ .<sup>16</sup> Möglicherweise liegt hier ein Packungseffekt vor, und in Lösungen dominieren Winkel von ca.  $90^\circ$ . Wenn andererseits ein Diederwinkel von  $180^\circ$  auch in Lösungen vorherrschen sollte, müßte wegen der beobachteten kleinen Kopplungskonstanten eine Diederwinkelabhängigkeit angenommen werden, die nicht dem Karplus-Typ entspricht.

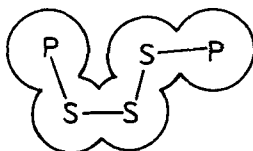
Ungewöhnlich große Kopplungskonstanten  $^4J_{PP}$  von  $+10,5$  bis  $+13$  Hz treten bei allen untersuchten Trisulfanen **3** und **7** auf (Tab. 2). Ein ähnlicher Wert wurde auch für das Trisulfan-1,3-bis-(fluorodithiophosphat)-Anion gefunden.<sup>17</sup> Die Kopplungskonstanten werden durch die Polarität des Lösungsmittels kaum beeinflusst, nehmen jedoch mit Temperaturerhöhung zu.<sup>18</sup> Eine Beteiligung des Thion-Schwefels am Kopplungsmechanismus kann ausgeschlossen werden, da für Verbindungen des Typs **3** und **7** nahezu gleiche  $^4J_{PP}$  gefunden werden. Die Substitution des zentralen Schwefelatoms der **S<sub>3</sub>**-Kette durch Selen (**9aa**) bzw. Tellur (**10aa**) führt dagegen zu  $^4J_{PP} \approx 0$ . Offensichtlich erfolgt die Vermittlung der Kopplung über die **S<sub>3</sub>**-Kette. Da  $\sigma$ -Beiträge zur Kopplungskonstanten über vier Bindungen vernachlässigbar sein sollten, könnte man annehmen, daß die



beobachtete Kopplung durch einen  $\pi$ -Mechanismus hervorgerufen wird und daß die diffuseren Orbitale von Selen und Tellur diesen Mechanismus stören. Allerdings bleibt dann die beobachtete Temperaturabhängigkeit unverständlich. Diese deutet auf eine Änderung des Konformerengleichgewichtes hin.

Da die Kopplungskonstante mit Temperaturerhöhung zunimmt, muß man annehmen, daß sie durch eine energetisch ungünstigere Konformation hervorgerufen wird. Dieses könnte die unten dargestellte Konformation oder auch eine  $\vee\vee$ -Anordnung des P-S<sub>3</sub>-P-Fragmentes sein. Die P-P-Kopplungskonstante dieses reinen Konformers wäre mehr als doppelt so groß im Vergleich zur experimentell gemessenen.

Kristallstrukturuntersuchungen an Trisulfanen der Strukturen **3** und **7** existieren nicht. In organischen acyclischen Trisulfanen sowie in **9bb**, **10aa** und **10bb** wurden im P-Y-P-Fragment Diederwinkel von 80° bis 110° beobachtet.<sup>19</sup> Falls bei den Trisulfanen in Lösung Konformere auftreten, in denen um die eine S-S-Bindung ein Diederwinkel von 0° und um die andere S-S-Bindung ein solcher von 180° vorliegt, käme es zu einer monosulfanähnlichen Atomanordnung, die eine through-space-Kopplung erlauben würde:



In diesem Fall deutet der große Einfluß der Schwefelsubstitution durch Selen bzw. Tellur auf eine starke Abstandsabhängigkeit der through-space-Kopplung hin.

Eine long-range-Kopplung  $^5J_{PP}$  der Tetrasulfane ist ebenfalls beobachtbar, aber mit <1 Hz klein (Tab. 2).

## EXPERIMENTELLER TEIL

Die Sulfane **1aa**–**1ee** wurden aus den Disulfanen durch Umsetzung mit  $\text{Ph}_3\text{P}$  erhalten.<sup>20</sup>

Die Darstellung der Disulfane erfolgte durch Oxydation wäßriger Lösungen der Natriumsalze der Dithiophosphorsäure-O,O-dialkylester mit  $\text{KI}_3$ -Lösung (**2aa**–**2ee**)<sup>21</sup> bzw. mit  $\text{Br}_2$  (**6aa**, **6cc**).<sup>22</sup>

Die Trisulfane **3aa**–**3ee** sowie **7cc** wurden durch Umsetzung der in *n*-Hexan/Benzen (3:1) gelösten Dithio- bzw. Thiophosphorsäure-O,O-dialkylester mit stöchiometrischen Mengen  $\text{SCl}_2$  bei –10°C unter Einleiten von trockenem  $\text{N}_2$  synthetisiert. Analog erfolgte die Synthese der Tetrasulfane **4aa**–**4ee** sowie **8cc** bei –20°C mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ .<sup>23</sup>

Die Sulfane **5aa** und **5cc** wurden durch Umsetzung der entsprechenden Dialkylphosphite mit der stöchiometrischen Menge  $\text{SCl}_2$  bei –20°C erhalten.<sup>24</sup>

Die Verbindungen **7aa** und **8aa** erhält man durch Umsetzung einer Suspension des Natriumsalzes des Thiophosphorsäure-O,O-dimethylesters in Essigsäureethylester mit der entsprechenden Menge  $\text{SCl}_2$  bzw.  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  bei –20°C. Bei allen Synthesen wurden die frisch destillierten Schwefelchloride im Lösungsmittel gelöst und unter intensivem Rühren langsam zutropft.

Die Verbindungen **9aa** und **10aa** wurden nach Husebye<sup>25</sup> dargestellt.

Die "unsymmetrischen" Verbindungen wurden nach den obigen Vorschriften dargestellt. Dabei wurde von äquimolaren Mengen der beiden Dithio- bzw. Thiophosphorsäure-O,O-dialkylester ausgegangen. Das Gemisch aus "symmetrischen" und "unsymmetrischen" Verbindungen wurde nicht getrennt.

Die meisten der erhaltenen Verbindungen sind farblose bis gelbliche Öle. Die Identität der Verbindungen wurde z.T. elementaranalytisch, z.T. massenspektroskopisch überprüft. In der Literatur angegebene Stoffkonstanten wurden verglichen. Tri- und Tetrasulfane unterliegen einer

langsamen Zersetzung unter Schwefelabspaltung. Die Sulfane **5aa** und **5cc** lagern langsam in Thiophosphorsäure-anhydrid-O,O,O,O-tetraester um.

Die NMR-Spektren wurden in  $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$  (**9aa** und **10aa** in  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) am FT-Spektrometer WH 90 DS der Firma Bruker Analytische Meßtechnik GmbH Rheinstetten bei 90 MHz ( $^1\text{H}$ ), 36,44 MHz ( $^{31}\text{P}$ ) bzw. 22,635 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) aufgenommen. Als Standard dienten 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (extern) bzw. es erfolgte die Eichung indirekt über das Lösungsmittelsignal des internen Locks auf  $\delta(\text{TMS}) = 0$ . Als interner Lock wurde  $\text{CDCl}_3$  bzw.  $\text{CD}_3\text{OD}$  verwendet. Spektrensimulationen erfolgten mit dem ITRCAL-Programm am Computer BNC-28 bzw. mit dem PANIC-Programm am Computer ASPECT 2000.

## DANKSAGUNG

Wir danken Herrn Dr. M. Findeisen für die Durchführung der  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Messungen und Herrn G. Georgi für die Unterstützung bei präparativen Arbeiten.

## LITERATUR UND ANMERKUNGEN

1. J. Michalski, W. Reimschuessel und R. Kaminski, *Uspekhi Khim.* **47**, 1528 (1978).
2. N. N. Mel'nikov und B. A. Khaskin in *Reaktsii i Metody Issled. Organ. Soedin.*; Herausg. I. L. Knunyants, N. N. Mel'nikov und V. D. Simonova; Verlag Khimiya, Moskov, 1983.
3. B. A. Khaskin, *Uspekhi Khim.* **53**, 1425 (1984).
4. Zitierte Literatur in a) V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield und J. R. Van Wazer in *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 5; Herausg. M. Grayson und E. J. Griffith; Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New York, London, Sydney, 1967, S. 227 ff. b) G. Mavel in *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Vol. 5B; Herausg. E. F. Mooney; Academic Press, New York, 1973. c) D. E. Ailman und R. J. Magee in *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. 7; Herausg. G. M. Kosolapoff und L. Maier; Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, 1976, S. 487 ff. Weiterhin: d) J. Michalski, B. Mlotkowska und A. Skowrońska, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 319. e) E. Krawczyk und A. Skowrońska, *Phosphorus and Sulfur* **9**, 189 (1980). f) D. I. Loewus und F. Eckstein, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 3287 (1983). Zu einer ähnlichen Problematik: g) G. Hägele, G. Tossing, W. Kückelhaus, J. Seega und R. K. Harris, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2803.
5. G. Großmann, H. Komber, H. Kroschwitz, D. G. Pobedinskii und N. A. Mukmeneva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, im Druck.
6. R. K. Harris, *Can. J. Chem.* **42**, 2275 (1964).
7. R. Freeman und W. A. Anderson, *J. Chem. Phys.* **37**, 2053 (1962).
8. I. J. Colquhoun und W. McFarlane, *J. Magn. Reson.* **31**, 63 (1978).
9. W. McFarlane, *Proc. Roy. Soc. A* **306**, 185 (1968).
10. J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, *High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, Vol. 1; Pergamon Press, Oxford, 1965, S. 357 ff.
11. E. G. Finer und R. K. Harris, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **6**, 61 (1970).
12. W. McFarlane, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1715.
13. R. Lang, Dissertation, Technische Universität Dresden, 1984.
14. J. Riga und J. J. Verbist, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1983**, 1545.
15. S. Husebye, *Acta Chem. Scand.* **20**, 51 (1966).
16. a) S. L. Lawton, *Inorg. Chem.* **9**, 2269 (1970). b) V. V. Tkachev, L. O. Atovmyan und S. A. Shchepinov, *Zhur. Strukt. Khim.* **17**, 945 (1976).
17. J. Neels, A.-R. Grimmer, M. Meisel, G.-U. Wolf und H. Jancke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **547**, 83 (1987).
18. Lösungsmittelabhängigkeit von  $^1J_{\text{PP}}$  für 0,5 M **1aa** bei 300 K (in Hz): 10,3 ( $\text{CCl}_4$ ), 10,3 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ), 10,4 ( $\text{CS}_2$ ), 10,3 (Toluen- $d_8$ ), 10,5 ( $\text{CDCl}_3$ ), 10,1 (Aceton- $d_6$ ) und 10,4 ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ). Temperaturabhängigkeit von  $^1J_{\text{PP}}$  für 0,5 M **1aa** in Toluol- $d_8$  (in Hz): u.a. 8,8 (213 K), 9,65 (253 K) und 11,0 (373 K).
19. N. J. Broendmo, S. Esperas und S. Husebye, *Acta Chem. Scand., Ser. A* **A29**, 93 (1975) und L. S. Refaat, K. Maartmann-Moe und S. Husebye, *Acta Chem. Scand.*, **A38**, 147 und 303 (1984).
20. N. N. Mel'nikov, K. D. Shvetsova-Shilovskaya und T. L. Italinskaya, *Zhur. Obshch. Khim.* **32**, 847 (1962).
21. M. I. Kabachnik und T. A. Mastryukova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1953**, 121.
22. O. Foss, *Acta Chem. Scand.* **1**, 8 (1947).
23. L. Malatesta und F. Laverone, *Gazz. Chim. Ital.* **81**, 596 (1951).
24. W. Lorenz und G. Schrader, *Ger.* 820 001, (1951); *C. A.* **47**, 3332e (1953).
25. S. Husebye, *Acta Chem. Scand.* **19**, 1045 (1965).