Beiträge zur Chemie des Phosphors, 60[1]
Zur Kenntnis des α-Tetraphosphor-trithio-dijodids

Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 60[1]
About α-Tetraphosphorus-trithio-diiodide

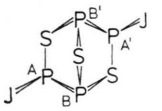
MARIANNE BAUDLER, BERNHARD KLOTH, DIETER KOCH und ELMAR TOLLS
Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln

(Z. Naturforsch. **30b**, 340–342 [1975]; eingegangen am 13. Februar 1975)

Phosphorus-thioiodides, Phosphorus Sulfur Bicyclus, ^{31}P NMR Parameter, IR Spectrum

The 'broad single line' at —127 ppm (from 85% H_3PO_4), reported in the literature for the ^{31}P NMR spectrum of α-$P_4S_3J_2$, could be resolved into 10 lines which form together with also detected outer signals of low intensity an AA'BB' system with 24 observable lines. Therefore, α-$P_4S_3J_2$ has the same bicyclic molecular structure **1** in solution as in the solid state. The chemical shifts of the atoms P_A and P_B, determined by analysis of the spectrum, have the very small difference of 3.68 ppm, which may be caused by an accidental compensation of substituent and ring tension effects. The infrared spectrum of α-$P_4S_3J_2$ is consistent with formula **1** too.

Das α-Tetraphosphor-trithio-dijodid, α-$P_4S_3J_2$, das aus den Elementen im stöchiometrischen Verhältnis[2,3] sowie durch Reaktion von Diphosphortetrajodid mit Schwefelwasserstoff[4] darstellbar ist, besitzt im festen Zustand die von WRIGHT und PENFOLD[5] röntgenographisch ermittelte Molekülstruktur:



1

Daneben existiert noch das instabilere β-$P_4S_3J_2$, das sich hinsichtlich Darstellung und Struktur vom Tetraphosphortrisulfid ableitet[6].

Unter der Voraussetzung, daß α-$P_4S_3J_2$ in Lösung die gleiche Struktur wie im kristallinen Zustand besitzt, ist im ^{31}P-Kernresonanzspektrum der Verbindung ein AA'BB'-System zu erwarten. Statt dessen konnten wir bei unseren ersten Untersuchungen nur ein einziges Signal bei —127 ppm (in CS_2, gegen 85-proz. H_3PO_4, ext.) beobachten, über das auch von anderer Seite[7] berichtet wurde. Damit bestand die Frage, ob im vorliegenden Fall lediglich ein extremer Habitus eines AA'BB'-Spektrums vorliegt, oder aber ob das Molekül des α-$P_4S_3J_2$ in Lösung eine Strukturänderung erfährt.

Zur Klärung dieser Frage haben wir das ^{31}P-Kernresonanzspektrum des α-$P_4S_3J_2$ erneut untersucht; Näheres über die Aufnahmebedingungen siehe unter „Experimentelles". Bei einer Meßfrequenz von 36,4 MHz gelang es, zunächst das „Singulett" zu einem 59 Hz breiten System von zehn symmetrisch zum Spektrenmittelpunkt angeordneten Linien aufzulösen (Abb. 1 und Tab. I). Neben diesem Hauptteil konnten dann in jedem Halbspektrum noch sieben weitere, sehr intensitätsschwache Linien (im oberen Spektrenausschnitt der Abb. 1 gesondert wiedergegeben) aufgefunden werden. Insgesamt zeigt damit das beobachtete Spektrum vierundzwanzig symmetrisch angeordnete Linien, wie es der Erwartung für ein AA'BB'-System entspricht.

Zur Analyse des Spektrums wurden sieben Linien verwendet, aus denen sich auf der Grundlage des Dischler-Englert-Verfahrens[8,9] ein vorläufiger Parametersatz ableiten ließ. Die Auswahl dieser sieben Linien erfolgte aus den zehn intensivsten eines Halbspektrums mit Hilfe eines Linienzuordnungsprogramms, wobei zunächst sämtliche

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. BAUDLER, Institut f. Anorg. Chem. d. Univ. Köln, *D-5000 Köln 41*, Greinstraße.

Viererkombinationen von Linien vollständig permutiert und diejenigen Permutationen ausgesucht wurden, die einer von DISCHLER und ENGLERT angegebenen Abstandsrelation genügen. Die drei weiteren Linien ergaben sich dann nach Permutation aus den sechs restlichen unter Berücksichtigung einer analogen Randbedingung. Der endgültige Parametersatz (Tab. II) wurde durch anschließende bestmögliche Anpassung aller Linienlagen unter Verwendung eines Simulationsprogramms erhalten.

Tab. I. Linienlagen von α-$P_4S_3J_2$ (ges. Lsg. in CS_2, 36 °C) gegen die mittlere chemische Verschiebung $\delta = -127{,}1$ ppm; Meßfrequenz 36,4 MHz.

Linie Nr.	$\Delta\nu$ [Hz] gemessen	$\Delta\nu$ [Hz] berechnet	Intensität berechnet
1	302,5	302,6	0,015
2	273,4	273,7	0,022
3	263,2	263,4	0,011
4	252,3	252,0	0,050
5	240,7	240,6	0,054
6	237,4	237,3	0,030
7	88,0	87,9	0,032
8	29,4	29,3	0,356
9	22,1	22,0	0,358
10	18,6	18,6	0,688
11	4,0	4,2	1,000
12	0,4	0,4	0,349

Tab. II. ^{31}P–NMR-Parameter von α-$P_4S_3J_2$ (ges. Lsg. in CS_2, 36 °C)*.

δ** [ppm]	$\nu_0\delta$ [Hz]	$J_{AA'}$ [Hz]	J_{AB} [Hz]	$J_{AB'}$ [Hz]	$J_{BB'}$ [Hz]
−127,1	134,0	± 9,3	∓ 243,6	± 21,7	± 74,8

* Maximaler Fehler ± 0,2 Hz.
** δ = mittlere chemische Verschiebung gegen 85-proz. H_3PO_4, ext.

Wie aus Tab. II ersichtlich, betragen die chemischen Verschiebungen der P_A- und P_B-Kerne −128,9 ppm und −125,3 ppm (gegen 85-proz. H_3PO_4, ext.[10]). Das simulierte Spektrum zeigt Abb. 1.

Aufgrund der sehr geringen Differenz zwischen den chemischen Verschiebungen der unterschiedlich substituierten Phosphoratome im α-$P_4S_3J_2$ stellt sich die Frage, ob diesem Befund lediglich eine Angleichung der δ-Werte durch Kompensation verschiedener induktiver Einflüsse und Hybridisierungseffekte zugrundeliegt, oder ob möglicherweise außerdem Resonanz- oder gar Ringstromeffekte

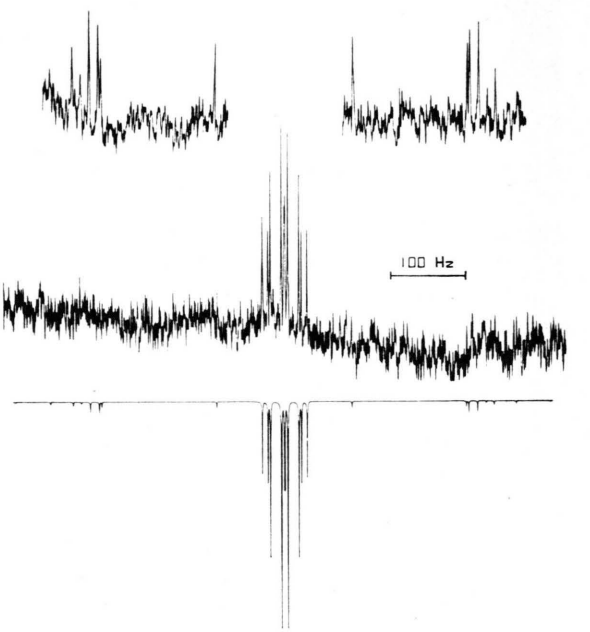
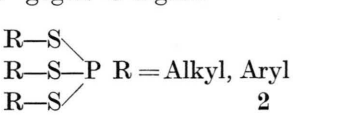


Abb. 1. Beobachtetes und berechnetes ^{31}P–NMR-Spektrum von α-$P_4S_3J_2$ in CS_2 (gesättigt), Meßfrequenz 36,4 MHz, Halbwertsbreite 0,6 Hz; weitere Angaben zu den Aufnahmebedingungen siehe unter „Experimentelles".

eine maßgebliche Rolle spielen. Zur Entscheidung wäre eine Abschätzung der δ(^{31}P)-Werte des α-$P_4S_3J_2$ erforderlich, für die jedoch Messungen an geeigneten Vergleichssubstanzen mit dem Strukturelement $\rangle$P–S–P$\langle_{J}$ bisher in der Literatur fehlen. Auch eine Extrapolation aus Daten chemisch verwandter Verbindungsklassen ist im vorliegenden Fall nicht durchführbar, wie ein Vergleich der δ(^{31}P)-Werte der Verbindungspaare **2** und **3**, **4** und **5** sowie **6** und **7** zeigt, aus dem sich keine einheitliche Änderung der chemischen Verschiebung für den Austausch von –S– gegen –J ergibt.



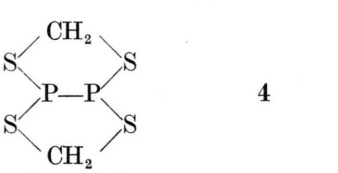
R = Alkyl, Aryl **2**

−115 bis −130 ppm[12]



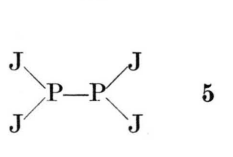
3

−178 ppm[12]



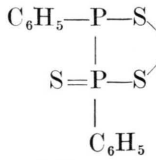
4

−113 ppm[13]

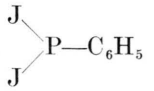


5

−106 ppm[14]



6



7

—156 ppm[1] —98 ppm[15]

Gerade diese beträchtliche Schwankungsbreite bzw. „Flexibilität" der chemischen Verschiebung in derartigen Verbindungen ist aber unseres Erachtens eine Stütze für die Annahme, daß die beobachtete geringe Differenz der $\delta(^{31}P)$-Werte im α-$P_4S_3J_2$ sehr wahrscheinlich in erster Linie auf eine zufällige Kompensation von Substituenten- und Ringspannungseffekten zurückzuführen ist, d.h. daß zur Interpretation keine zusätzlichen Resonanz- und Ringstromeffekte erforderlich sind.

Die verschiedenen Kopplungskonstanten des α-$P_4S_3J_2$ (siehe Tab. II) liegen alle in den normalen Bereichen für ^1J-, ^2J- und ^3J-Kopplungen.

Insgesamt steht damit das ^{31}P-Kernresonanzspektrum von gelöstem α-$P_4S_3J_2$ in vollem Einklang mit der röntgenographisch ermittelten Molekülstruktur **1**, so daß die Verbindung beim Auflösen keine Änderung des bicyclischen Molekülgerüstes erfährt.

Auch das IR-Spektrum des α-$P_4S_3J_2$ (Verzeichnis der Banden siehe „Experimentelles") ist völlig widerspruchsfrei mit Formel **1** interpretierbar. Es zeigt im Bereich 490–390 cm^{-1} eine Reihe von intensiven, scharfen Banden, die den Gerüstschwingungen des Bicyclus zuzuordnen sind. Absorptionen im Gebiet 700–600 cm^{-1}, die der Gruppierung $\gtrless P{=}S$ entsprechen könnten, treten dagegen nicht auf. Die P–J-Valenzfrequenzen liegen in Analogie zu den Phosphorjodiden PJ_3 und P_2J_4 zwischen 330 und 300 cm^{-1}.

Über Untersuchungen zum komplexchemischen Verhalten von **1**, die zur Synthese von gemischten Carbonylkomplexen mit dem neuen Liganden α-$P_4S_3J_2$ geführt haben, wird gesondert berichtet[17].

Experimentelles

Die Darstellung des α-$P_4S_3J_2$ erfolgte nach OUVRARD[2] bzw. TOPSOM und WILKINS[3] aus den Elementen[18].

Die ^{31}P-Kernresonanzspektren wurden mit dem Universal-Kerninduktionsspektrometer KIS 2 der Firma Spectrospin AG, Zürich, bei der Meßfrequenz 36,4 MHz durch Frequenzsweep bei konstantem Feld (stabilisiert auf P_4O_6 extern) aufgenommen. Die Vermessung der Proben (gesättigte Lösungen von α-$P_4S_3J_2$ in Schwefelkohlenstoff) erfolgte in rotierenden NMR-Röhrchen (8 mm ⌀) bei 36 °C. Das Spektrum der Abb. 1 wurde bei folgender Sweepgeschwindigkeit und Senderleistung registriert:

Mittelteil: 1 Hz/sec; schwache Senderleistung;
Randteile: 5 Hz/sec; höhere Senderleistung.

Die für den Mittelteil angegebenen Bedingungen ergaben optimale Auflösung, ließen aber die Intensität der Randgruppen unter den Rauschpegel absinken.

IR-Spektrum (Nujol, CsJ): 790 schw b, 482 m, 461 st, 450 m Sch, 427 sst, 419 sst, 399 sst, 351 m Sch, 323 m Sch, 310 sst, 302 st Sch, 289 m Sch, 280 cm^{-1} schw Sch.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

[1] 59. Mitt.: M. BAUDLER, D. KOCH, TH. VAKRATSAS, E. TOLLS u. K. KIPKER, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
[2] L. OUVRARD, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **115,** 1301 [1892]; Ann. Chim. Phys. [7] **2,** 212 [1894].
[3] R. D. TOPSOM u. C. J. WILKINS, J. Inorg. Nucl. Chem. **3,** 187 [1956].
[4] M. BAUDLER, H. W. VALPERTZ u. K. KIPKER, Chem. Ber. **100,** 1766 [1967].
[5] D. A. WRIGHT u. B. R. PENFOLD, Acta Crystallogr. **12,** 455 [1959].
[6] G. J. PENNEY u. G. M. SHELDRICK, J. Chem. Soc., A, **1971,** 1100.
[7] R. A. DWEK, R. E. RICHARDS, D. TAYLOR, G. J. PENNEY u. G. M. SHELDRICK, J. Chem. Soc., A, **1969,** 935.
[8] B. DISCHLER u. G. ENGLERT, Z. Naturforsch. **16a,** 1180 [1961]; B. DISCHLER u. W. MAIER, ibid. **16a,** 318 [1961]; B. DISCHLER, ibid. **20a,** 888 [1965].
[9] H. GÜNTHER, Angew. Chem. **84,** 907 [1972].
[10] Die gegen den Lock P_4O_6 (—112,5 ppm gegen 85-proz. H_3PO_4, ext.[11]) gemessenen Linienlagen wurden auf H_3PO_4 umgerechnet.
[11] A. C. CHAPMAN, J. HOMER, D. J. MOWTHORPE u. R. T. JONES, Chem. Commun. **1965,** 121.
[12] M. M. CRUTCHFIELD, C. H. DUNGAN, J. H. LETCHER, V. MARK u. J. R. VAN WAZER, Topics in Phosphorus Chemistry, **Bd. 5,** Wiley-Interscience, New York – London – Sidney 1967.
[13] M. BAUDLER, K. GLINKA, U. KELSCH, H. SANDMANN u. W. HELLER, Phosphorus **2,** 161 [1972].
[14] M. BAUDLER, P. JUNKES u. G. SADRI, Z. Naturforsch. **26b,** 759 [1971].
[15] M. BAUDLER u. TH. VAKRATSAS, unveröffentlicht.
[16] Diese Vermutung wird gestützt durch Beobachtungen von E. FLUCK und Mitarbeitern, daß die erstmals dargestellten Verbindungen $P_4S_3Cl_2$, $P_4S_3Br_2$ und $P_4S_3(CN)_2$ im ^{31}P–NMR-Spektrum sämtlich eindeutige AA'BB'-Systeme zeigen (Diskussionsbemerkung anläßlich des 2nd Symposium on Inorganic Phosphorus Compounds in Prag, 9.–13. 9. 1974).
[17] M. BAUDLER u. H. MOZAFFAR-ZANGANEH, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
[18] Wir danken Herrn Dr. H. MOZAFFAR-ZANGANEH für die Präparierung der Substanz.