β -P₄S₃-Hydride: Eine NMR-Untersuchung

β -P₄S₃-Hydrides: An NMR Study

Roger Blachnik*, Kerstin Hackmann

Anorganische Chemie, Institut für Chemie, Universität Osnabrück, Barbarastraße 7, D-49069 Osnabrück

Prof. Dr. D. Reinen zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **50b**, 884–888 (1995); eingegangen am 17. November 1994

Bicyclic Dihydro(halogenohydro)trithiatetraphosphaheptanes, ³¹P NMR, Derivates of β -P₄S₃

β -Tetraphosphorus-trichalcogenide hydrides have been detected in the reaction mixtures of β -P₄S₃X₂ (X = Cl, Br, I) with (CH₃)₃SnH in CS₂ solutions. In the first step of the reaction the configuration of the hydrogen accepting phosphorus atom is inverted and the compound β -P₄S₃X_{exo}H_{endo} is formed, as the main product. Two further isomers β -P₄S₃Cl_{exo}H_{exo} and β -P₄S₃H_{exo}H_{endo} were found in low concentrations.

The second nucleophilic substitution is slow and the configuration at the second hydrogenated phosphorus atom can be retained or inverted. Two products, β -P₄S₃H_{exo}H_{endo} and β -P₄S₃(H_{endo})₂, are observed.

Einleitung

Tattershall [1] stellte erstmals Wasserstoffverbindungen des α -Tetraphosphortrisulfids durch die Umsetzung von α -P₄S₃R₂ (R = I, NMePh, SPh) mit (n-C₄H₉)₃SnH in Toluol dar. In der vorliegenden Arbeit sollte versucht werden, diese Methode auch zur Erzeugung der Wasserstoffverbindungen der metastabilen β -Isomere zu nutzen.

Experimentelles

Alle Experimente wurden mit der Schlenk-Technik durchgeführt. Da die Löslichkeit der β -Form der Verbindungen P₄S₃R₂ in Toluol gering ist, wurden die Reaktionen in CS₂ als Lösemittel durchgeführt. Alternativ zum n-Bu₃SnH wurden andere Zinnhydride auf ihre Eignung für die Hydrierung geprüft, insbesondere sollten ihre Protonen-Signale (bzw. die der durch die Reaktion entstehenden R₃SnX-Verbindung) im ¹H-NMR-Spektrum nicht in der Region der Signale der Produkte liegen. Als am besten geeignetes Reagens erwies sich (CH₃)₃SnH. Die NMR-Spektren wurden mit einem AC-250 Spektrometer bei 101,256 MHz für ³¹P und 250,133 MHz für ¹H aufgenommen. Als Lösemittel diente im Regelfall über P₄O₁₀ getrocknetes CS₂. Zur Frequenzstabilisierung wurden abgeschmolzene Kapillaren mit Deu-

terobenzol in die Probenröhrchen gegeben. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf 85-proz. H₃PO₄ (³¹P) bzw. (CH₃)₄Si (¹H). Die Spektrenauswertung erfolgte mit dem Programm Numarit [2].

Protonierung von β -P₄S₃X₂ (X = I, Br, Cl)

0,2 g β -P₄S₃I₂ (0,42 mmol) bzw. die entsprechenden molaren Mengen β -P₄S₃Br₂ oder β -P₄S₃Cl₂ werden in 5 ml CS₂ suspendiert. Unter starkem Rühren werden 0,14 g (0,84 mmol) (CH₃)₃SnH eingetragen. Nach erfolgter Umsetzung, die wahlweise bei R.T. (Reaktionszeit etwa 2 min) oder bei –30 °C (Reaktionszeit etwa 10 min) stattfinden kann, wird die farblose Lösung auf 0,5 ml eingengt und NMR-spektroskopisch untersucht. Eine Aufarbeitung der Lösung zur Isolierung der Produkte wurde nicht durchgeführt.

Die ³¹P- und ¹H-NMR-Daten sind in den Tab. I und II wiedergegeben.

Ergebnisse

Nach kurzen Reaktionszeiten wurden bei der Umsetzung der Halogenide β -P₄S₃X₂ (X = Cl, Br, I) mit (CH₃)₃SnH NMR-spektroskopisch nur monowasserstoffsubstituierte Produkte mit einem ABCDX-Spinsystem und sehr kleinen ²J_{BD}-Kopplungskonstanten (Tab. I) beobachtet. Die bei analogen Substitutionsreaktionen in den meisten Fällen beobachteten β -P₄S₃X_{exo}Y_{exo}-Moleküle besitzen eine große ²J_{BD}-Kopplungskonstante, die

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Blachnik.

Tab. I. ³¹P- und ¹H-NMR-Daten von β -P₄S₃X_{exo}H_{endo} (X = H, I, Br, Cl), Lösemittel CS₂.

X	H	I	Br	Cl
Chemische Verschiebungen [ppm]				
δ_A	68,89	84,91	86,56	87,01
δ_B	–30,33	117,96	136,35	142,00
δ_C	154,99	172,65	171,17	168,45
δ_D	16,70	–16,60	–33,45	–44,04
δ_X	2,51	–	–	–
δ_Y	4,58	2,51	2,11	1,83
Kopplungskonstanten [Hz]				
¹ J _{AB}	–243,6 (0,06)	–230,1 (0,07)	–242,8 (0,06)	–251,1 (0,09)
² J _{AC}	70,2 (0,06)	77,5 (0,07)	74,1 (0,06)	71,5 (0,09)
¹ J _{AD}	–226,0 (0,06)	–230,9 (0,07)	–234,9 (0,06)	–239,0 (0,09)
² J _{AX}	0,0 (0,07)	–	–	–
² J _{AY}	0,1 (0,07)	0,0 (0,07)	0,0 (0,07)	0,0 (0,09)
² J _{BC}	30,4 (0,06)	61,8 (0,07)	63,3 (0,06)	65,1 (0,09)
² J _{BD}	7,2 (0,06)	15,2 (0,07)	17,1 (0,07)	17,9 (0,09)
¹ J _{BX}	168,3 (0,07)	–	–	–
³ J _{BY}	7,4 (0,08)	24,6 (0,07)	24,4 (0,08)	22,9 (0,11)
² J _{CD}	70,6 (0,06)	29,1 (0,07)	30,5 (0,06)	31,4 (0,09)
³ J _{CX}	0,0 (0,06)	–	–	–
³ J _{CY}	0,0 (0,06)	0,0 (0,07)	0,0 (0,07)	0,0 (0,09)
³ J _{DX}	16,3 (0,10)	–	–	–
¹ J _{DY}	181,6 (0,10)	168,0 (0,07)	166,2 (0,06)	164,9 (0,09)
⁴ J _{XY}	2,9 (0,12)	–	–	–
rms [Hz]	0,22	0,18	0,16	0,22

Tab. II. ³¹P- und ¹H-NMR-Daten von β -P₄S₃Cl_{exo}H_{exo}, β -P₄S₃(H_{endo})₂ und β -P₄S₃H_{exo}I_{endo}, Lösemittel CS₂.

	β -P ₄ S ₃ Cl _{exo} H _{exo}	β -P ₄ S ₃ (H _{endo}) ₂	β -P ₄ S ₃ H _{exo} I _{endo}
Chemische Verschiebungen [ppm]			
δ_A	127,12	95,45	81,28
δ_B	145,83	–12,25	–30,14
δ_C	162,48	151,73	158,78
δ_D	–29,93	–	123,51
δ_X	–	4,39	2,18
δ_Y	n.b.	–	–
Kopplungskonstanten [Hz]			
¹ J _{AB}	–276,6 (0,13)	–235,8 (0,09)	–235,6 (0,09)
² J _{AC}	75,5 (0,10)	80,5 (0,13)	69,3 (0,09)
¹ J _{AD}	–229,6 (0,11)	–	–259,2 (0,10)
² J _{AX}	–	4,0 (0,12)	0,0 (0,09)
² J _{AY}	5,9 (0,14)	–	–
² J _{BC}	52,8 (0,11)	47,9 (0,09)	28,1 (0,11)
² J _{BD}	175,5 (0,13)	0,1 (0,17)	14,2 (0,09)
¹ J _{BX}	–	146,8 (0,08)	169,8 (0,11)
³ J _{BY}	56,1 (0,22)	80,5 (0,08)	–
² J _{CD}	43,8 (0,10)	–	66,5 (0,14)
³ J _{CX}	–	0,0 (0,10)	0,0 (0,11)
³ J _{CY}	0,0 (0,13)	–	–
³ J _{DX}	–	–	20,5 (0,15)
¹ J _{DY}	185,3 (0,18)	–	–
⁴ J _{XY}	–	2,4 (0,17)	–
rms [Hz]	0,23	0,45	0,21

durch die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare an den Phosphorkernen P_B und P_D verursacht wird [3]. β -P₄S₃-Invertomere mit kleinen ²J_{BD}-Kopplungskonstanten, in denen im Vergleich mit dem symmetrischen Ausgangsprodukt β -P₄S₃I₂ die Konfiguration am Kern P_D invertiert, am Kern P_B erhalten bleibt, wurden bereits früher beobachtet, nämlich bei der Reaktion von β -P₄S₃ mit organischen Disulfiden [4] und bei der Umhalogenierung von β -P₄S₃I₂: Bei der Reaktion mit BiX₃ (X = Cl, Br, I) bildeten sich neben den Dihalogeniden mit einer *exo-exo*-Stellung der beiden

Halogenliganden in geringer Ausbeute Stereoisomere des Typs β -P₄S₃X_{exo}X_{endo} (X = Cl, Br, I) [5].

In Analogie wurde für das im ersten Reaktionsschritt (Abb. 1) gebildete Produkt β -P₄S₃X_{exo}H_{endo} auf eine *exo-endo*-Stellung der Liganden geschlossen. Eine indirekte Bestätigung dieser Konfiguration war der Nachweis von β -P₄S₃Cl_{exo}H_{exo}, das mit einem Massenanteil von 8% bei der Reaktion von β -P₄S₃Cl₂ mit (CH₃)₃SnH durch eine Langzeit-NMR-Messung neben dem überwiegend gebildeten β -P₄S₃Cl_{exo}H_{endo} identifiziert werden konnte. Aus dem Zusammenhang zwischen den

Abb. 1. Reaktionsweg bei der Bildung der β -P₄S₃HX-Moleküle (X = H, Cl, Br, I).

Kopplungskonstanten $^2J_{BD}$ der β -P₄S₃X_{exo}Y_{exo} (X, Y = Halogen) Verbindungen [3] und dem Mittelwert der Elektronegativitäten (Abb. 2) ergab sich durch Extrapolation die Kopplungskonstante

Abb. 2. Abhängigkeit der Kopplungskonstanten $^2J_{BD}$ in β -P₄S₃X_{exo}Y_{exo} vom Mittelwert der Elektronegativitäten der Substituenten.

$^2J_{BD}$ für β -P₄S₃Cl_{exo}H_{exo} zu 176,1 Hz. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem gemessenen von 175,5 Hz überein.

Bei der Umsetzung von β -P₄S₃I₂ mit (CH₃)₃SnH bzw. (n-Bu)₃SnH wandelte sich das zunächst gebildete β -P₄S₃I_{exo}H_{endo} während Langzeit-³¹P-NMR-Messungen allmählich in ein anderes monowasserstoffs substituiertes Molekül um. Seine Kernresonanzparameter sind denen des ursprünglichen Produkts sehr ähnlich. Wir vermuten, daß es sich um ein β -P₄S₃H_{exo}I_{endo} handelt. Ein entsprechendes Isomer konnte bei Reaktionen mit bromierten und chlorierten Edukten nicht beobachtet werden.

Wie in Abb. 1 wiedergegeben, entstanden im weiteren Reaktionsablauf die dihydrierten Produkte β -P₄S₃H_{exo}H_{endo} (ABCDXY-Spinsystem) und wahrscheinlich β -P₄S₃(H_{endo})₂ (ABB'CXX'-Spinsystem). Ihr Massenverhältnis betrug etwa 2:1. Das Verhältnis ist zugunsten des ersten Isomers verschoben, weil aus der zweiten Verbindung im Lauf der Messung durch Abspalten von Wasserstoff das stabile P₄S₃-Molekül gebildet wurde.

Diskussion

In allen in der Literatur berichteten Substitutionen der Liganden X im β -P₄S₃X₂ [6–9] wurde bei ausreichenden Mengen an Reagens ein monosubstituiertes β -P₄S₃XY nur im Gemisch mit dem zweifach substituierten β -P₄S₃Y₂ erhalten. In der hier durchgeführten Substitution durch Wasserstoff zeigten ³¹P-NMR-Messungen unmittelbar nach Zugabe des (CH₃)₃SnH, daß zunächst ausschließlich β -P₄S₃XH (X = I, Br, Cl) Moleküle gebildet werden. In der Reaktionsabfolge

erfolgt der zweite Schritt offensichtlich langsamer.

Ein weiterer Unterschied zu den Umhalogenierungsreaktionen findet sich im Reaktionsweg: Der P₄S₂-Sechsring im β -P₄S₃X₂ hat Wannenform, so daß wahlweise äquatoriale oder axiale Positionen durch Liganden zu besetzen sind. Halogenatome nehmen die äquatorialen Positionen ein. Beim Austausch durch Wasserstoff wird der kleinere Wasserstoffkern vorwiegend eine axiale Position besetzen und das große freie Elektronenpaar die äquatoriale Position einnehmen. Diese *exo-endo*-Konfiguration wird bevorzugt, weil die freien Elektronenpaare der Kerne P_B und P_D so eine Überlappung vermeiden. Lediglich bei der Hydrierung von β -P₄S₃Cl₂ wandert das Proton unter Bildung des β -P₄S₃Cl_{exo}H_{exo} in geringen Anteilen in eine äquatoriale (*exo*)-Position. Durch den elektronenziehenden Chlorsubstituenten am Kern P_B ist dessen freies Elektronenpaar weniger ausgedehnt und die sterische Hinderung durch die freien Elektronenpaare an den Atomen P_B und P_D wird kleiner.

Innerhalb der Reihe β -P₄S₃X_{exo}H_{endo} (X = I, Br, Cl) sind die chemischen Verschiebungen der Kerne P_A und P_B im wesentlichen von der Elektronegativität des Liganden X abhängig. Die starken Änderungen beim Übergang zu β -P₄S₃-H_{exo}H_{endo} lassen sich aber allein mit Elektronegativitätsunterschieden nicht erklären. Ein ähnlicher Sprung tritt bei den chemischen Verschiebungen der Phosphorkerne der PX₃ (X = H, Cl, Br, I) Moleküle und den Bindungswinkeln X–P–X auf (PH₃: 93,4°, aber ~100° in den Halogeniden) und wird mit dem geringeren s-Anteil der P–H-Bindung erklärt [10].

Abb. 3. Korrelation der chemischen Verschiebung des Phosphoratoms P_B mit der chemischen Verschiebung des Kerns H_{endo} für β -P₄S₃X_{exo}H_{endo}.

Die abnehmende Elektronegativität der Liganden X bewirkt auch eine Tieffeldverschiebung der Resonanzen des endocyclischen Protons in der Reihe X = Cl, Br, I, H. Dieser Zusammenhang wird in Abb. 3 deutlich, in der die chemische Verschiebung des Phosphoratoms P_B gegen die chemische Verschiebung des Wasserstoffatoms aufgetragen ist.

Die Kopplungskonstanten ¹J_{AB} und ¹J_{AD} werden ebenfalls von der Elektronegativität der Liganden beeinflusst und, wie bei den β -P₄S₃(X_{exo})₂-Verbindungen, in der Reihe Cl–Br–I positiver [7]. In der Verbindung β -P₄S₃H_{exo}H_{endo} ist eine dem β -P₄S₃X_{exo}X_{endo} (X = I, Br, Cl) [5] vergleichbare unsymmetrische Veränderung der in den symmetrischen β -P₄S₃R₂-Verbindungen identischen ¹J-Kopplungen zu finden. Die Kopplungskonstante ¹J_{AD} zwischen dem Phosphorkern, der das *endo*-ständige Proton trägt und dem benachbarten Kern P_A wird wenig, die Kopplungskonstante ¹J_{AB} der Kopplung zwischen P_A und dem Kern, der das *exo*-ständige Wasserstoff trägt, deutlich zu negativeren Werten verschoben.

Für Phosphine fanden Albrand *et al.* [11] eine Abhängigkeit der Kopplungskonstante ²J_(PCH) vom Diederwinkel zwischen dem freien Elektronenpaar am Phosphoratom und der CH-Bindung, die tendenziell auch für ²J_{PPH}-Kopplungen gelten sollte. Bei einem Winkel zwischen 70° und 80° erfolgt ein Nulldurchgang der Kopplungskonstanten. Unter Annahme annähernd tetraedischer Umgebung der Atome liegt der Winkel zwischen der

endocyclischen PH-Bindung und dem freien Elektronenpaar am P_A-Kern für β -P₄S₃X_{exo}H_{endo} in diesem Bereich, daher wird keine $^2J_{\text{AH}}$ -Kopplung gefunden. Der Diederwinkel zwischen dem Elektronenpaar an P_A und einer exocyclischen PH-Bindung im β -P₄S₃Cl_{exo}H_{exo} wird auf etwa $\sim 50^\circ$ geschätzt, sollte also zu einer $^2J_{\text{AH}}$ -Kopplung $\neq 0$ führen. Die beobachtete Kopplung beträgt 5,9 Hz.

Die Karplus-Beziehung für $^3J_{(\text{PCCH})}$ [12] kann qualitativ zur Erklärung der $^3J_{(\text{PPPH})}$ -Kopplungskonstanten herangezogen werden. Im β -P₄S₃Cl_{exo}-H_{exo} bilden, ausgehend vom Kern P_B, die drei basalen Phosphoratome und das exocyclische Proton einen Diederwinkel von annähernd 180° , der dieser Beziehung entsprechend zu einer großen Kopplung $^3J_{\text{BH}}$ (56,1 Hz) führt. In β -P₄S₃X_{exo}H_{endo} ist der Diederwinkel zwischen dem Kern P_B und dem endocyclischen Proton kleiner, es resultiert

erwartungsgemäß eine kleinere Kopplungskonstante.

Ein Vergleich der für die β -P₄S₃-Hydride erhaltenen ^{31}P -NMR-Daten mit denen der von Tattershall dargestellten α -P₄S₃-Hydride [1] zeigt eine gute Übereinstimmung bei den direkten ^{31}P - ^1H -Kopplungskonstanten. Die $^1J_{\text{DH}}$ -Kopplungen liegen im Bereich von 170–190 Hz, die Kopplung $^1J_{\text{AH}}$ im Bereich von 4 bis 6 Hz. Die weiterhin vergleichbare Kopplung $^3J_{\text{CH}}$ ist in beiden Molekülformen annähernd null.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Deutschen Akademischen Auslandsdienst und dem Fonds der Chemischen Industrie für ihre Hilfe.

-
- [1] B. W. Tattershall, N. Kendall, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 3163 (1993).
 - [2] A. R. Quirt, J. S. Martin, K. W. Worvill, NUMARIT Version 711 SERC NMR Program Library, Daresbury (1977).
 - [3] R. Blachnik, K. Hackmann, Phosphorus Sulfur **65**, 99 (1992).
 - [4] B. W. Tattershall, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1707 (1985).
 - [5] R. Blachnik, K. Hackmann, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
 - [6] R. Blachnik, P. Lönnecke, Phosphorus Sulfur **65**, 103 (1992).
 - [7] R. Blachnik, K. Hackmann, H. P. Baldus, Z. Naturforsch. **46b**, 1165 (1991).
 - [8] B. W. Tattershall, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1515 (1987).
 - [9] B. W. Tattershall, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 483 (1991).
 - [10] E. Flach, K. Mans, Themen zur Chemie des Phosphors, VTB Hüthing Verlag Heidelberg (1973).
 - [11] J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. B. Robert, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 98, 3541 (1968).
 - [12] C. J. Benezra, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6890 (1973).