

## Beiträge zur Chemie des Phosphors, 201 [1]

### Pentaethyl-cyclopentaphosphan-monosulfid, (PEt)<sub>5</sub>S – Darstellung und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Strukturbestimmung

Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 201 [1]

Pentaethylcyclopentaphosphane Monosulfide, (PEt)<sub>5</sub>S –

Preparation and Structure Determination by <sup>31</sup>P NMR Spectroscopy

Marianne Baudler\* und Peter Koch

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

Herrn Prof. Friedo Huber zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **44b**, 1167–1170 (1989); eingegangen am 19. Juni 1989

Pentaethylcyclopentaphosphane Monosulfide, Pentaorganylcyclopentaphosphanes,  
Monocyclic Phosphanes, Cyclophosphane Derivatives

The first pentaorganylcyclopentaphosphane monosulfide (PEt)<sub>5</sub>S (**1**) has been obtained by the reaction of (PEt)<sub>5</sub> with sulfur under proper conditions, and has been isolated in pure form. According to spectroscopic investigations sulfur is bound exocyclically to the five-membered phosphorus ring. Of the three possible configurational isomers only **1b** is formed due to steric reasons.

Die Reaktion von Pentaalkyl-cyclopentaphosphanen (PR)<sub>5</sub> (R = Me, Et) mit trockenem Luftsauerstoff führt, wie wir kürzlich berichten konnten [2], unter geeigneten Bedingungen zu den entsprechenden Cyclopentaphosphan-monoxiden (PR)<sub>5</sub>O. In diesen Verbindungen ist der Sauerstoff nach IR- und vor allem <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Befunden exocyclisch an den Phosphor-Fünfring gebunden. Das in reiner Form isolierbare Ethylderivat liegt als Gemisch aus zwei Konfigurationsisomeren vor, die sich in der räumlichen Anordnung der Ethylsubstituenten zueinander unterscheiden.

Im Rahmen unserer Studien zur chemischen Reaktivität von Cyclophosphanen interessierte auch das Verhalten gegenüber elementarem Schwefel. Frühere Untersuchungen [3, 4] hatten ergeben, daß Penta-*phenyl*-cyclopentaphosphan mit Schwefel in siedendem Benzol oder Toluol unter nucleophiler Spaltung des P<sub>5</sub>-Ringes – je nach eingesetzter Stöchiometrie – zu den Verbindungen (PPh)<sub>4</sub>S, (PhPS)<sub>3</sub> bzw. (PhP(S)S)<sub>2</sub> reagiert. Reaktionsprodukte mit intaktem P<sub>5</sub>-Ringgerüst wurden nicht beobachtet. Im Hinblick auf die inzwischen bekannte thermische Labilität der Cyclopentaphosphan-monoxide [2] stellte sich die Frage, ob unter mildereren Reaktionsbedingungen möglicherweise auch die entsprechenden

Monosulfide mit exocyclisch gebundenem Schwefel faßbar seien. Basierend auf den Erfahrungen der Oxid-Synthese wurde zunächst die Reaktion von *alkyl*substituierten Cyclopentaphosphanen mit Schwefel unter diesem Aspekt untersucht. Dabei gelang die Darstellung und strukturelle Charakterisierung von Pentaethyl-cyclopentaphosphan-monosulfid (**1**), über die im folgenden berichtet wird.

#### Präparative Ergebnisse

Erste Untersuchungen über die Reaktion von Pentamethyl-cyclopentaphosphan mit Schwefel sind in unserem Arbeitskreis schon vor einigen Jahren [5] durchgeführt worden. Es zeigte sich, daß bei Umsetzung der Reaktanden im Verhältnis (PMe)<sub>5</sub>:1/8 S<sub>8</sub> = 1:1 bei Raumtemperatur ein Produktgemisch aus den Verbindungen (PMe)<sub>5</sub>S<sub>x</sub> (x = 0, 1, 2) und (PMe)<sub>4</sub>S<sub>x</sub> (x = 1, 2) gebildet wird, in dem als Hauptkomponente (PMe)<sub>5</sub>S vorliegt. Nach IR- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen handelt es sich dabei um Pentamethyl-cyclopentaphosphan-monosulfid mit exocyclisch an den P<sub>5</sub>-Ring gebundenem Schwefel. Ähnliche Substanzgemische wurden auch bei den Umsetzungen von K<sub>2</sub>(PMe)<sub>4</sub>·2 THF [6] bzw. (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>(PMe)<sub>4</sub> [5] mit SCl<sub>2</sub> oder MeP(S)Cl<sub>2</sub> erhalten. Eine Auftrennung oder Isolierung von (PMe)<sub>5</sub>S war weder durch Destillation oder Gaschromatographie noch durch Säulenchromatographie oder Kristallisation zu erreichen [5].

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Baudler.

Bei der Wiederaufnahme der Untersuchungen wurde im Anschluß an die erfolgreiche Darstellung von  $(\text{PEt})_5\text{O}$  [2] die Reaktion von Pentaethyl-cyclopentaphosphan mit Schwefel unter Variation der Bedingungen systematisch studiert. Dabei ergab sich, daß die Umsetzung in Benzol bereits ebenfalls bei Raumtemperatur glatt abläuft, wobei die anfangs gelbe Reaktionslösung allmählich farblos wird. Die Bildung von Pentaethyl-cyclopentaphosphan-monosulfid (**1**) ist im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum am Auftreten komplexer Multipletts im Bereich von +12 bis –23 ppm und einer Tieffeldgruppe bei +106 ppm zu erkennen. Die Folgereaktion zu schwefelreicheren Verbindungen, die sich aufgrund ähnlicher Eigenschaften nicht von **1** abtrennen lassen (siehe oben), kann durch Umsetzung der Reaktanden im Verhältnis  $(\text{PEt})_5:1/8\text{S}_8 = 2:1$  unterbunden werden. Zwar reagiert dann nur die Hälfte des eingesetzten Phosphor-Fünfringes ab, doch besteht das Produktgemisch praktisch nur aus **1** und  $(\text{PEt})_5$ , die säulenchromatographisch an Aluminiumoxid getrennt werden können. Wegen der Empfindlichkeit von **1** gegenüber dem polaren Säulenmaterial sollte dabei allerdings möglichst rasch gearbeitet werden (Vermeidung langer Säulen oder zu stark aktivierten Aluminiumoxids), was notwendigerweise eine geringere Trennschärfe und damit einen Verlust an Ausbeute zur Folge hat. Auf diesem Wege kann **1** in einer Reinheit von mehr als 99 Prozent ( $^{31}\text{P}$ -NMR) gewonnen werden (Einzelheiten siehe „Experimentelles“).

### Eigenschaften, Spektren und Struktur von $(\text{PEt})_5\text{S}$ (**1**)

Pentaethyl-cyclopentaphosphan-monosulfid (**1**) ist ein farbloses Öl, das bei etwa –20 °C zu einer festen Masse erstarrt und unter Schutzgas bei –30 °C mehrere Wochen beständig ist. Es löst sich sehr gut in Tetrahydrofuran und Benzol, mäßig in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. In Tetrahydrofuran sowie bei Kontakt mit Feuchtigkeit oder anderen polaren Substanzen findet langsame Zersetzung statt. Die Charakterisierung erfolgte durch Elementaranalyse, massenspektrometrische Molmasse-Bestimmung, Molekülschwingungsspektren und Phosphor-Kernresonanzspektrum.

Die analytischen Werte belegen die Summenformel von **1**. Im Massenspektrum (15 eV, Proben temperatur 35 °C) entspricht die Signalgruppe mit den höchsten Massenzahlen (Hauptpeak  $m/z$  332,  $I_{\text{rel}}$  49)

dem Molekülion  $\text{P}_5\text{Et}_5\text{S}^+$  in der berechneten Isotopenverteilung. Die Fragmentierung erfolgt bevorzugt unter Abspaltung einer Ethylgruppe, so daß das Signal für das Ion  $\text{P}_5\text{Et}_4\text{S}^+$  ( $m/z$  303,  $I_{\text{rel}}$  100) als Basispeak auftritt. Daneben sind noch das Fragmention  $(\text{M}-\text{S})^+$  ( $m/z$  300,  $I_{\text{rel}}$  6) und Ringumlagerungsprodukte ( $\text{P}_4\text{Et}_4\text{S}^+$ ,  $\text{P}_4\text{Et}_4^+$ ) zu beobachten.

Das IR-Spektrum ähnelt erwartungsgemäß demjenigen von  $(\text{PEt})_5$ , zeigt jedoch zusätzlich zwei intensive Banden bei 603 und 692  $\text{cm}^{-1}$ , von denen die erstere auch im Raman-Spektrum beobachtet wird. Diese Befunde weisen nach vorliegenden Erfahrungen [7] eindeutig auf das Vorhandensein von exocyclisch gebundenem Schwefel hin.

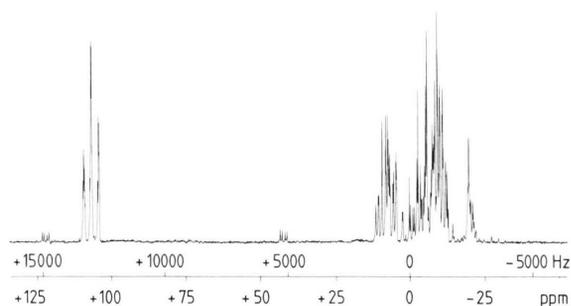
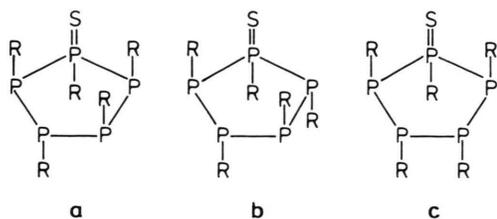


Abb. 1.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $(\text{PEt})_5\text{S}$  (**1**) in Benzol bei 25 °C (121,497 MHz).

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 1) zeigt bei einer Meßfrequenz von 121,497 MHz eine triplettartige Signalgruppe bei +106 ppm sowie mehrere, zum Teil ineinander verschobene Multipletts im Bereich von +12 bis –23 ppm. Das Intensitätsverhältnis der Tieffeldgruppe, die dem an Schwefel gebundenen Phosphoratom entspricht, zu den Hochfeldsignalen beträgt 1:4. Damit wird bestätigt, daß der Schwefel exocyclisch an den  $\text{P}_5$ -Ring gebunden ist, da im Fall eines heterocyclischen Sechsrings das Intensitätsverhältnis 2:3 zu erwarten wäre. Zusätzlich treten mit sehr geringer Intensität die Signale des heterocyclischen Fünfringes  $(\text{PEt})_4\text{S}$  (AA'BB'-System bei +121 und +42 ppm) auf.

Für Pentaorganyl-cyclopentaphosphan-monosulfide mit exocyclisch gebundenem Schwefel sind drei kernresonanzspektroskopisch unterscheidbare Konfigurationsisomere zu erwarten, die beiden unsymmetrischen Moleküle **a** und **b** sowie das symmetrische Diastereomer **c**. Dabei ist vorausgesetzt, daß – ebenso wie in den Cyclopentaphosphanen  $(\text{PR})_5$  – nur eine *cis*-Beziehung zwischen benachbarten Organylgruppen auftritt.



Das Vorhandensein nur einer Tieffeld-Signalgruppe im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1** ist ein Indiz, daß im Unterschied zu  $(\text{PEt})_5\text{O}$ , bei dem die beiden asymmetrischen Isomere **a** und **b** (Schwefel ersetzt durch Sauerstoff) in etwa gleicher Häufigkeit vorliegen [2], im Fall von **1** lediglich ein einziges Konfigurationsisomer gebildet wird. Wie ein Vergleich der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **1** und  $(\text{PEt})_5\text{O}$  [2] zeigt sowie aus Modellbetrachtungen hervorgeht, handelt es sich dabei um das asymmetrische Isomer **1b**. Offensichtlich ist die exocyclische Bindung des großen Schwefelatoms *cis*-ständig zu zwei benachbarten Ethylgruppen (Isomere **a** und **c**) aus sterischen Gründen nicht möglich. Bei Isomer **b** liegt hingegen nur *eine* entsprechende *cis*-Beziehung vor, so daß dessen überragende Bildungstendenz verständlich ist.

Die Gesamtheit der vorliegenden Befunde beweist, daß es sich bei Verbindung **1** um Pentaethyl-cyclopentaphosphan-monosulfid in der Konfiguration **1b** handelt, das aufgrund der  $C_1$ -Symmetrie als kernresonanzspektroskopisch nicht unterscheidbares Enantiomerenpaar vorliegt.

### Schlußbemerkung

Mit Pentaethyl-cyclopentaphosphan-monosulfid (**1**) ist erstmals das Primärprodukt der Reaktion von Pentaorganyl-cyclopentaphosphanen mit Schwefel, in dem das Chalkogenatom exocyclisch an den Phosphor-Fünfring gebunden ist, zugänglich geworden. Von den drei möglichen Konfigurationsisomeren wird bei der Ethylverbindung **1** ausschließlich dasjenige gebildet, in dem der Schwefel nur *eine* *cis*-Beziehung zu nachbarständigen Ethylgruppen aufweist. Hinweise auf das Konstitutionsisomer mit heterocyclischem  $\text{P}_5\text{S}$ -Sechsring wurden nicht gefunden. Beim Erwärmen von **1** tritt Zerfall in die Komponenten und daneben Bildung des heterocyclischen Thiatetraphospholans  $(\text{PEt})_4\text{S}$  ein.

### Experimentelles

Die Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und mit Inertgas gesättigt. Massenspektren wurden mit dem Gerät CH5 der Fa. Varian MAT, IR-Spektren mit dem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 580B, Raman-Spektren mit dem Gerät U 1000 der Fa. Instruments S. A. mit Krypton-Laser Innova 90 der Fa. Coherent und NMR-Spektren mit den Bruker-Kernresonanzspektrometern HX 90E und WM 300 aufgenommen.

#### Pentaethyl-cyclopentaphosphan-monosulfid (**1**)

Zu einer Lösung von 6,35 g (21,2 mmol) Pentaethyl-cyclopentaphosphan [8] in 30 ml Benzol werden bei Raumtemperatur unter starkem Rühren innerhalb von 20 min 0,34 g (10,6 mg-atom) kristallisierten Schwefel in vier Portionen gegeben. Nach etwa 30 min hat sich eine gelbe Lösung gebildet, die während einer Nachreaktionszeit von 14 h farblos wird. Man engt auf 10 ml ein und trennt das Rohprodukt durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid mit Benzol auf (Säulenlänge 18 cm; innerer Durchmesser 6,0 cm; Füllmaterial  $\text{Al}_2\text{O}_3$  neutral nach Brockmann, Korngröße 0,063–0,200 mm, Aktivitätsstufe II–III der Fa. Merck, im Wasserstrahlvakuum bei Heizpilzstufe I unter gelegentlichem Umschütteln 20 h ausgeheizt und beim Abkühlen mit Argon begast). Zunächst wird  $(\text{PEt})_5$  mit 2 l Benzol bei einer Laufgeschwindigkeit von ca. 2 Tropfen/sec vollständig eluiert (Dauer etwa 2,5 h). Anschließend kann **1** mit 1 l Benzol bei maximaler Tropfgeschwindigkeit von der Säule gewaschen werden. Nach Abziehen des Lösungsmittels werden 425 mg **1** ( $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Reinheit >99%) erhalten; Ausbeute 12%, bezogen auf eingesetzten Schwefel.

$\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{P}_5\text{S}$  (332,2)

Ber. C 36,15 H 7,59 P 46,61 S 9,65,

Gef. C 35,97 H 7,57 P 46,07 S 10,11.

Die etwas abweichenden Phosphor- und Schwefelwerte sind auf eine geringe Verunreinigung der analysierten Substanzprobe mit  $(\text{PEt})_4\text{S}$  und  $(\text{PEt})_2\text{S}$  ( $^{31}\text{P}$ -NMR) zurückzuführen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

- [1] 200. Mitt.: M. Baudler und H. Jachow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [2] M. Baudler, P. Koch, J. Hasenbach und J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [3] M. Baudler, Th. Vakratsas, D. Koch und K. Kipker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **408**, 225 (1974).
- [4] M. Baudler, D. Koch, Th. Vakratsas, E. Tolls und K. Kipker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **413**, 239 (1975).
- [5] M. Baudler und E. Tolls, unveröffentlichte Ergebnisse (1977).
- [6] K. Issleib, Ch. Rockstroh, I. Duchek und E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **360**, 77 (1968).
- [7] D. E. C. Corbridge, in *Topics in Phosphorus Chemistry* (Grayson-Griffith), Bd. 6, S. 264, Wiley-Interscience, New York (1969).
- [8] M. Baudler und K. Hammerström, *Z. Naturforsch.* **20b**, 810 (1965).