

Zur Reaktion von Triphenylphosphan mit Thionylchlorid

On the Reaction of Triphenylphosphane with Thionyl Chloride

Hans-Friedrich Klein,^[a] Annette Kuhn,^[b] Norbert Kuhn,*^[c] Stefan Laufer*^[b] und Markus Ströbele^[c]

Keywords: Phosphorus; Sulfur; Chlorine; Reaction mechanisms; Intermediates

Abstract. Triphenylphosphine reacts with thionyl chloride to give $[\text{Ph}_3\text{PCl}]\text{Cl}$, Ph_3PO and Ph_3PS the formation of the anions $\text{S}(\text{O})\text{Cl}$ and

SOCl_2 being discussed; the crystal structure of $[\text{Ph}_3\text{PCl}]\text{Cl}\cdot\text{S}(\text{O})\text{Cl}_2$ is reported.

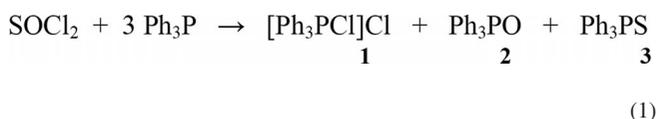
Einleitung

Schwefelhalogenide und Schwefelhalogenidoxide reagieren mit Nucleophilen unter Adduktbildung oder Reduktion, d.h. unter Halogenonium-Abstraktion. Mit nucleophilen Carbenen (Carb) werden so die Addukte CarbSCl_2 und $\text{CarbS}(\text{O})\text{Cl}_2$ sowie die Salze $[\text{CarbF}]\text{SF}_3$, $[\text{CarbF}]\text{SO}_2\text{F}$ und $[\text{CarbCl}]\text{SO}_2\text{Cl}$ gebildet.^[1]

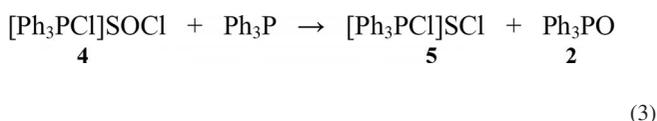
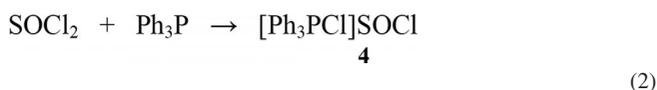
Phosphane zeigen im Vergleich mit nucleophilen Carbenen vielfach ähnliches chemisches Verhalten. Die offenbar komplexe Reaktion von Thionylchlorid mit Triphenylphosphan ist Gegenstand früherer Untersuchungen, bei denen die Produktzusammensetzung offenkundig durch Aufarbeitung der Reaktionsansätze ermittelt wurde.^[2] Als Ergebnis wird, neben der ermittelten Gesamtgleichung (Gleichung (1)), zunächst die Bildung des Phosphanoxids und nachfolgend die Reaktion von weiterem Triphenylphosphan mit freigesetztem Schwefeldichlorid, diskutiert. Wir haben diese Reaktion von Triphenylphosphan mit Thionylchlorid erneut untersucht und berichten nachfolgend über unsere Ergebnisse.

Reaktion von Triphenylphosphan mit Thionylchlorid

Thionylchlorid reagiert mit 3 Äquivalenten Triphenylphosphan gem. Gleichung 1:



Nach Zugabe von Triphenylphosphan zu Thionylchlorid (1:10) bei -78°C zeigt die Lösung im ^{31}P -NMR-Spektrum nur das dem Chlorotriphenylphosphonium-Kation zugehörige Signal ($\delta = 60.4$). Der durch Entfernen des überschüssigen Thionylchlorids i. Vak. gewonnene Feststoff ist in Dichlormethan rückstandslos löslich und weist im ^{31}P -NMR-Spektrum gleichfalls nur dieses eine Signal auf. Die schrittweise Zugabe von zwei weiteren Äquivalenten Triphenylphosphan führt regioselectiv zunächst zur Bildung des Phosphanoxids Ph_3PO (**2**, ^{31}P -NMR: $\delta = 28.3$). Erst nach vollständiger Abreaktion erfolgt, nach Zugabe des gem. Gl. (1) dritten Äquivalents Triphenylphosphan, die Bildung des Phosphansulfids Ph_3PS (**3**, ^{31}P -NMR: $\delta = 43.0$). Da Triphenylphosphan unter diesen Bedingungen mit elementarem Schwefel zu Ph_3PS reagiert, diskutieren wir die Bildung von Ph_3PO durch nucleophilen Angriff des Phosphans auf das zunächst entstandene Anion SOCl^- im Salz **4** unter Bildung von **5**, dessen Anion SCl^- dann von einem weiteren Äquivalent Phosphan unter Bildung von **1** und **3** gespalten wird (Gleichungen (2)–(4)). Für die Bildung von Ph_3PO erscheint uns ein nucleophiler Angriff auf das Schwefelatom in SOCl gefolgt von einer „intermolekular“ verlaufenden Zerlegung in **2** und das Anion SCl^- denkbar (**6**).



* Prof. Dr. S. Laufer
E-mail: stefan.laufer@uni-tuebingen.de

* Prof. Dr. N. Kuhn
E-mail: norbert.kuhn@uni-tuebingen.de

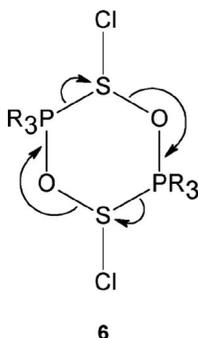
[a] Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie
Technische Universität Darmstadt
Petersenstraße 18
64287 Darmstadt, Deutschland

[b] Pharmazeutisches Institut der Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 8
72076 Tübingen, Deutschland

[c] Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18
72076 Tübingen, Deutschland

SHORT COMMUNICATION

H.-F. Klein, A. Kuhn, N. Kuhn, S. Laufer, M. Ströbele



Das Chlorohyposulfit-Salz **4** lässt sich durch stöchiometrische Umsetzung von Thionylchlorid mit Triphenylphosphan in Ethylether isolieren, zersetzt sich jedoch rasch in Dichlormethan unter Bildung von **1**. Das hierbei gemäß der Bilanz freigesetzte Schwefelmonoxid entzieht sich durch seine rasche Disproportionierung zu SO_2 und Schwefel^[3] der spektroskopischen Identifizierung. Der durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie erfolgte Nachweis der Bildung des Phosphanoxids im Verlauf der zuvor geschilderten Umsetzung kann somit als Beleg für die Bildung des Chlorohyposulfit-Ions gelten.

Bei der Umsetzung von Thionylchlorid mit den stärker nukleophilen Trialkylphosphanen R_3P ($\text{R} = \text{Me}, n\text{-Bu}$) wird gleichfalls die Bildung der entsprechenden Trialkylchlorophosphonium-Kationen beobachtet; jedoch verlaufen die Folgereaktionen zu den Phosphanoxiden und Phosphansulfiden weniger selektiv.

Die Kristallstruktur von $[\text{Ph}_3\text{PCl}]\text{Cl}\cdot\text{SOCl}_2$ (**7**)

Durch langsames Eindampfen der durch Umsetzung von Thionylchlorid mit Triphenylphosphan resultierenden Lösung haben wir Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Ph}_3\text{PCl}]\text{Cl}\cdot\text{SOCl}_2$ (**7**) erhalten. Deren Strukturanalyse zeigt das Vorliegen der Ionenpaare $[(\text{Ph}_3\text{PCl})_2\text{Cl}]^+$ und $[(\text{SOCl}_2)_2\text{Cl}]^-$ (Abbildung 1); hierbei liegen die Chloridionen sowie die Phosphor- und Schwefelatome auf einer gemeinsamen dreizähligen kristallographischen Drehachse, was durch eine Fehlordnung der Thionylchlorid-Moleküle ermöglicht wird. Eine analoge Struktur wird für $[\text{Ph}_3\text{PCl}]\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ gefunden,^[4] während die solvatreie Verbindung als Molekülstruktur des Phosphoran-Typs vorliegt.^[5] Die interionischen Cl–Cl-Kontakte liegen, anders als etwa in $\text{CarbCl}^+\text{Cl}^-$ ($\text{CarbCl} = 2\text{-Chloro-1,3-diiisopropyl-4,5-dimethylimidazolium}^{[6]}$), mit 326.3(1) pm außerhalb des *van der Waals*-Bereichs. Hingegen spricht der die Chloridionen und Thionylchlorid-Moleküle trennende S–Cl-Abstand von 281.8(2) pm deutlich für bindende Wechselwirkungen, die auf Grund der linearen Koordinationsgeometrie des betreffenden Chloridions als elektrostatisch zu interpretieren sind. Tatsächlich liegt hier der erste uns bekannte Fall der Stabilisierung im Kristall inkorporierter Thionylchlorid-Moleküle durch

Basen vor, während die inverse Situation, d.h. die Funktion des Thionylchlorids als Donor gegenüber Metallzentren, durch wenige Beispiele belegt ist.^[7] Einen wesentlichen Beitrag zum zentrosymmetrischen Aufbau von **7** im Kristall liefert die Ausbildung von Wasserstoffbrücken, die die *meta*-Position jeweils eines Phenylrings mit dem zwischen den Thionylchlorid-Molekülen liegenden Chloridion verbindet [C(3)–H(3A) 85(3), H(3A)–Cl(3) 288(3) pm, C(3)–H(3A)–Cl(3) 156°] (Abbildung 2).

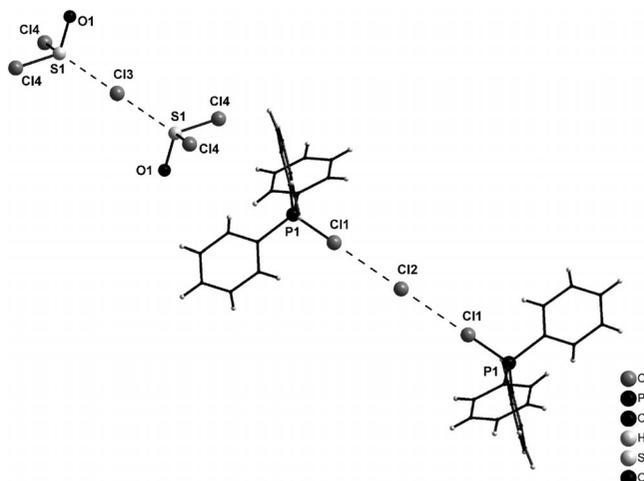


Abbildung 1. Ansicht des Ionenpaares von **7** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /°: Cl(1)–P(1) 199.0(2), S(1)–O(1) 152(1), S(1)–Cl(4) 193.5(8), S(1)···Cl(3) 281.8(2), Cl(1)···Cl(2) 326.3(1), Cl(4)–S(1)–Cl(4') 96.3(3), Cl(4)–S(1)–O(1) 121.5(8), Cl(4')–S(1)–O(1) 94.0(9).

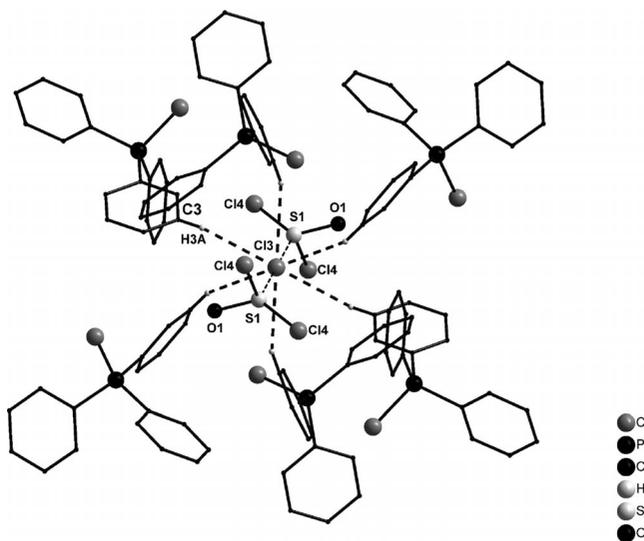


Abbildung 2. Orientierung der Wasserstoffbrücken in **7**.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt.

$[\text{Ph}_3\text{PCl}]\text{Cl}\cdot\text{SOCl}_2$ (7**):** Thionylchlorid (9.5 g, 80.0 mmol) wurde bei -78°C mit Triphenylphosphan (2.1 g, 8.0 mmol) versetzt und 12 h bei

On the Reaction of Triphenylphosphane with Thionyl Chloride

Raumtemperatur gerührt und nachfolgend filtriert. Der nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum verbliebene Rückstand wurde aus Thionylchlorid umkristallisiert. Ausbeute: 2.93 g (81%), hellgelber Feststoff. – $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 85-%, H_3PO_4 ext.): $\delta = 60.4$. – Anal. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Cl}_4\text{OPS}$ ($452.16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): gef. (ber.): C 47.12 (47.81), H 3.68 (3.34), S 6.79 (7.09)%.

Kristallstrukturbestimmung: Geeignete Einkristalle von $[\text{PCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+\text{Cl}^-\text{SOCl}_2$ wurden in einer Handschuhbox (Argonatmosphäre) unter dem Mikroskop ausgewählt und in dünnwandige Glaskapillaren eingeschlossen. Die Datensammlung erfolgte auf einem STOE IPDS I Diffraktometer mit Graphitmonochromator unter Verwendung von Mo-K_α -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit dem Programmpaket SHELX97^[8] verfeinert (Tabelle 1). Alle Atome außer Wasserstoff wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatomlagen wurden aus der Differenzfouriersynthese bestimmt und frei verfeinert. Die Besetzungsfaktoren des Thionylchlorids verfeinerten bei Freigabe im Rahmen der Standardabweichung gegen die Zusammensetzung SOCl_2 pro Formeleinheit $[\text{PCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+\text{Cl}^-$ und wurden daher auf diesen Wert fixiert. Weitere Details der Kristallstrukturbestimmung können beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter der Hinterlegungsnummer CCDC-873839 bezogen werden.

Literatur

- [1] N. Kuhn, H. Bohnen, D. Bläser, R. Boese, A. H. Maulitz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2283; N. Kuhn, H. Bohnen, J. Fahl, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1579
- [2] B. C. Smith, M. E. Sobeir, *Chem. Ind.* **1969**, 621; S. I. A. El Sheikh, B. C. Smith, M. E. Sobeir, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 326; E. H. Kustan, B. C. Smith, M. E. Sobeir, A. N. Swami, W. Woods, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1326.
- [3] P. W. Schenk, R. Steudel, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 402.
- [4] S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, J. M. Sheffield, *Chem. Commun.* **1996**, 2521.
- [5] S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, J. M. Sheffield, *Chem. Commun.* **1998**, 921.

Tabelle 1. Datensammlungsparameter für $[\text{PCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+\text{Cl}^-\text{SOCl}_2$.

Kristalldaten	
Formel	$[\text{PCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+\text{Cl}^-\text{SOCl}_2$
Formelgewicht / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	452.13
Kristallgröße /mm	$0.12 \times 0.16 \times 0.4$
Kristallsystem	kubisch
RG, Z	$\text{Pa}\bar{3}$, 8
Zellparameter $a = b = c$ /pm	1597.1(1)
Zellvolumen V / nm^3	4.0735(6)
Ber. Dichte d / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.474
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	0.766
Datensammlung	
Diffraktometer	STOE IPDS I
Scanmodus	Oszillation
Messtemperatur / K	293
Messbereich / °	$2.21 \leq \theta \leq 25.01$
Reflexanzahl	39122
Unabhängige Reflexe	1203
Strukturlösung- und verfeinerung	
Strukturlösung	Direkte Methoden, SHELX-97
Anzahl der Parameter	106
$R1, wR2$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0563, 0.1321
$R1, wR2$ (all data)	0.0852, 0.1446
Goof	0.944
Index ranges	$-19 \leq h \leq 19$ $-18 \leq k \leq 18$ $-19 \leq l \leq 19$
$R(\text{int})$	0.1154

- [6] N. Kuhn, A. Abu-Rayyan, M. Göhner, M. Steimann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1721.
- [7] R. K. Collins, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3610; F. Calderazzo, M. D'Atto, F. Marchetti, G. Pampaloni, S. I. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2275; F. Calderazzo, M. D'Atto, G. Pampaloni, S. I. Troyanov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 180.
- [8] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112.

Eingegangen am : 21. Juni 2012
 Online veröffentlicht: ■

H.-F. Klein, A. Kuhn, N. Kuhn, S. Laufer,**

M. Ströbele 00–00

Zur Reaktion von Triphenylphosphan mit Thionylchlorid

On the Reaction of Triphenylphosphane with Thionyl Chloride

