

## Über Thiophosphorsäure-pyrididiumbetaine

Von M. MEISEL und H. GRUNZE

Mit 1 Abbildung

*Professor Erich Thilo zum 70. Geburtstage am 27. August 1968 gewidmet*

### Inhaltsübersicht

Die Reaktion von Phosphor(V)-sulfid mit überschüssigem Pyridin führt zum Pentathiodiphosphorsäure-P, P'-bis(pyrididiumbetain),  $[2 \text{ Py} \cdot \text{P}_2\text{S}_5]$ , das in pyridinischer Lösung mit Phosphoroxidchlorid zum Monothiophosphorsäurechlorid-pyrididiumbetain,  $[\text{Py} \cdot \text{POSCl}]$ , und mit Phosphorsulfidchlorid zum Dithiophosphorsäurechlorid-pyrididiumbetain  $[\text{Py} \cdot \text{PS}_2\text{Cl}]$ , reagiert. Bei der in Gegenwart von Pyridin durchgeführten Reorganisationsreaktion zwischen  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  und  $\text{POCl}_3$ , die zu kondensierten Thio-oxo-phosphorylchloriden führt, treten  $[2 \text{ Py} \cdot \text{P}_2\text{S}_5]$  und  $[\text{Py} \cdot \text{POSCl}]$  offenbar als reaktionsfähige Zwischenprodukte auf.

### Summary

Reaction of phosphorus pentasulphide with an excess of pyridine yields pentathiodiphosphoric P, P'-bis(pyrididium-betaine),  $[2 \text{ Py} \cdot \text{P}_2\text{S}_5]$ , which reacts in pyridinic solution with  $\text{POCl}_3$  to form monothiophosphoric acid chloride-pyrididium-betaine,  $[\text{Py} \cdot \text{POSCl}]$ , and with  $\text{PSCl}_3$  to form dithiophosphoric acid chloride-pyrididiumbetaine,  $[\text{Py} \cdot \text{PS}_2\text{Cl}]$ .  $[2 \text{ Py} \cdot \text{P}_2\text{S}_5]$  and  $[\text{Py} \cdot \text{POSCl}]$  are supposed as intermediates of reorganisation reactions between  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  and  $\text{POCl}_3$  in presence of pyridine, which yields condensed thio-oxo-phosphoryl chlorides.

---

Bei einer Untersuchung der Reorganisationsreaktion zwischen Phosphoroxidchlorid und Phosphor(V)-sulfid, die im Hinblick auf die Möglichkeit der Isolierung höherkondensierter Thio-oxo-phosphorylchloride erfolgte<sup>1)</sup>, wurde gefunden, daß diese Reaktion unter wesentlich günstigeren Bedingungen abläuft, wenn zu dem Reaktionsgemisch eine geringe Menge Pyridin gegeben wird.

So trat z. B. bei mehrstündigem Kochen eines Gemisches aus  $\text{POCl}_3$  und  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  am Rückfluß keine merkliche Reaktion ein, während nach Zugabe von geringen Mengen Pyridin

---

<sup>1)</sup> M. MEISEL, bisher unveröffentlicht (Dissertation).

die Komponenten bereits nach dreistündigem Erhitzen vollständig zu einem Gemisch kondensierter Thio-oxo-phosphorylchloride reagiert hatten.

Diese Tatsache legte die Vermutung nahe, daß das zugegebene Pyridin zunächst mit einem oder beiden Reaktionspartnern ein oder mehrere reaktionsfähige Zwischenprodukte bildet, die dann mit den noch vorhandenen Ausgangsprodukten zu den kondensierten Verbindungen reagieren. Aus diesem Grunde wurde versucht, eventuell auftretende Zwischenprodukte dieser Reaktion zu isolieren.

Über die Reaktion zwischen Pyridin und Phosphoroxidchlorid liegen einige, sich aber widersprechende Angaben vor. So sind die Additionsprodukte  $\text{POCl}_3 \cdot 2 \text{Py}^{2)3)}$  und  $\text{POCl}_3 \cdot 3 \text{Py}^{4)5)}$  beschrieben worden. Andere Autoren fanden jedoch im Schmelzdiagramm des Systems  $\text{POCl}_3/\text{Pyridin}$  keinerlei Anzeichen für eine Verbindungsbildung<sup>6)</sup>. Schließlich wurde in einer weiteren Arbeit berichtet<sup>7)</sup>, daß beim Zusammengeben von  $\text{POCl}_3$  und Pyridin ein Niederschlag nur in Gegenwart von Wasser auftritt, und daß es sich dabei um ein Gemisch aus Pyridiniumhydrochlorid und Pyridiniumdichlorophosphat handelt.

Da nicht sicher ist, daß die oben erwähnten Addukte<sup>2-5)</sup> unter völligem Feuchtigkeitsausschluß hergestellt worden waren, andererseits aber bei Arbeiten unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß keine Addukte aus Pyridin und  $\text{POCl}_3$  erhalten wurden, ist die Existenz dieser Additionsprodukte fraglich.

Deshalb wurde jetzt zunächst untersucht, ob Pyridin mit dem anderen Reaktionspartner, dem Phosphor(V)-sulfid, reagiert.

Lösungen von  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  in Pyridin wurden in der organischen Chemie bereits als Schwefelungsmittel verwendet<sup>8)</sup>; allerdings wurden keine Untersuchungen über dabei eventuell entstehende Zwischenprodukte angestellt.

### Die Reaktion von Phosphor(V)-sulfid mit Pyridin

Gibt man zu überschüssigem Pyridin Phosphor(V)-sulfid, so löst sich dieses beim Erhitzen auf, und beim Erkalten kristallisieren schwach gelbe Nadeln aus, die nach der Analyse pro Formeleinheit  $\text{P}_2\text{S}_5 \cdot 2$  Mole Pyridin enthalten.

Diese Verbindung ist in den üblichen Lösungsmitteln, wie Äther, Methanol, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich. Mit Wasser tritt in der Hitze langsam Zersetzung ein. In Pyridin ist die Verbindung mäßig löslich.

Das <sup>31</sup>P-Kernresonanzspektrum der festen, kristallinen Substanz zeigt eine sehr breite Linie mit einer chemischen Verschiebung von  $-70 \pm 20$  ppm,

<sup>2)</sup> D. R. BOYD u. D. E. LADHAMS, J. chem. Soc. [London] **1928**, 215.

<sup>3)</sup> V. GUTMANN, Mh. Chem. **85**, 1077 (1954).

<sup>4)</sup> J. NAVECH u. J. P. VIVES, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **248**, 1354 (1959).

<sup>5)</sup> N. F. ORLOV u. M. G. VORONKOV, Ž. obšč. Chim. (J. allg. Chem. [UdSSR]) **30**, 2223 (1960).

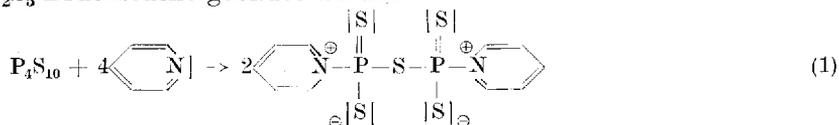
<sup>6)</sup> B. M. ZEFFERT, P. B. COULTER u. R. MACY, J. Amer. chem. Soc. **75**, 751 (1953).

<sup>7)</sup> W. GERRARD, J. chem. Soc. [London] **1945**, 106.

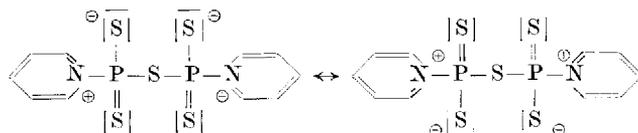
<sup>8)</sup> Siehe z. B. E. KLINGSBERG u. D. PAPA, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4988 (1951).

während für die glasig erstarrte Schmelze eine chemische Verschiebung von  $-103 \pm 10$  ppm gemessen wurde. Die Lage der chemischen Verschiebungen spricht dafür, daß der Phosphor in der Koordinationszahl 4 vorliegt. Das Ultrarotspektrum der Verbindung zeigt gegenüber dem Phosphor(V)-sulfid eine Erniedrigung der P=S-Valenzschwingung von  $690 \text{ cm}^{-1}$  auf  $672 \text{ cm}^{-1}$  und eine Erhöhung der  $\nu_{\text{as}}$  PSP-Valenzschwingung von  $531 \text{ cm}^{-1}$  auf  $572 \text{ cm}^{-1}$ .

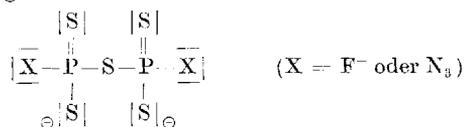
Auf Grund des Kernresonanz- und des IR-Spektrums wird angenommen, daß die Verbindung eine betainartige Struktur besitzt<sup>9)</sup>. Vermutlich werden bei der Reaktion vier P-S-P-Bindungen der  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ -Molekel durch nucleophilen Angriff des Pyridins gespalten, wobei zwei durch Pyridin stabilisierte  $\text{P}_2\text{S}_5$ -Bruchstücke gebildet werden:



Auf diese Weise entsteht das resonanzstabilisierte Pentathiodiphosphorsäure-P, P'-bis(pyrididumbetain):



Eine ähnliche nucleophile Spaltung des  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  wurde kürzlich von MUETTERTIES und Mitarbeitern<sup>10)</sup> beschrieben. Sie erhielten bei der Reaktion mit  $\text{F}^-$ - oder  $\text{N}_3^-$ -Ionen als nucleophile Reagenzien Pentathiodifluoro- bzw. Pentathiodiazidodiphosphat:



Hier erfolgt ebenfalls nucleophile Spaltung von vier P-S-P-Bindungen unter Stabilisierung der  $\text{P}_2\text{S}_5$ -Bruchstücke durch Fluorid- bzw. Azidionen.

Es zeigte sich also, daß Pyridin und  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  zu einer definierten Verbindung reagieren, die mit großer Wahrscheinlichkeit bei der Reaktion zwischen Phosphoroxidchlorid und Phosphor(V)-sulfid als reaktionsfähiges Zwischenprodukt auftritt.

<sup>9)</sup> E. FLUCK u. H. BINDER, Z. anorg. allg. Chem. **354**, 113 (1967), haben diese Verbindung gleichzeitig und unabhängig von uns isoliert. Sie finden in Pyridin eine chemische Verschiebung von  $-105$  ppm. Dieser Wert stimmt mit dem der glasig erstarrten Schmelze überein. Ob in pyridinischer Lösung und in der glasig erstarrten Schmelze ein anderer struktureller Aufbau vorliegt als in der kristallinen Substanz, müßte in weiteren Untersuchungen geklärt werden.

<sup>10)</sup> H. W. ROESKY, F. N. TEBBE u. E. L. MUETTERTIES, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1272 (1967).

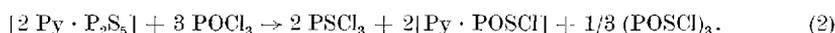
### Reaktionen des Pentathiodiphosphorsäure-P,P'-bis(pyrididiumbetain)

Werden Pentathiodiphosphorsäure-P,P'-bis(pyrididiumbetain) und Phosphoroxidchlorid im Molverhältnis 1:3 etwa eine halbe Stunde erhitzt, so bildet sich unter Auflösung des  $[2 \text{ Py} \cdot \text{P}_2\text{S}_5]$  eine braune Flüssigkeit, aus der beim Abkühlen eine farblose, hygroskopische Substanz auskristallisiert.

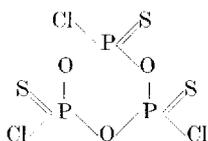
Die Substanz enthält Pyridin und hat ein P:S:Cl-Verhältnis von 1:1:1 (s. Experimentelles, S. 282). Papierchromatographisch wurden in einem bicarbonatalkalischen Hydrolysat der Substanz hauptsächlich Monothio-phosphat und daneben Thiotrimetaphosphat<sup>1)</sup> nachgewiesen.

Auf Grund des P:S:Cl-Verhältnisses und des papierchromatographischen Befundes wird angenommen, daß es sich bei dem Reaktionsprodukt im wesentlichen um ein Gemisch des durch Pyridin stabilisierten „Monothio-monometaphosphorylchlorids“,  $[\text{Py} \cdot \text{POSCl}]$ , mit cyclischem Trithiotrimetaphosphorylchlorid handelt<sup>1)</sup>. Außer diesem festen Reaktionsprodukt wird noch Phosphorsulfidchlorid,  $\text{PSCl}_3$ , gebildet.

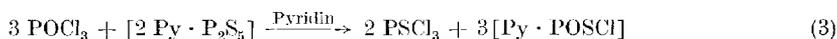
Demnach kann man für die Reaktion des  $[2 \text{ Py} \cdot \text{P}_2\text{S}_5]$  mit  $\text{POCl}_3$  folgende Reaktionsgleichung formulieren:



Vermutlich wird bei dieser Reaktion intermediär das wegen seines koordinativ ungesättigten Charakters instabile „Monothio-monometaphosphorylchlorid“,  $\text{POSCl}$ , gebildet, das durch Anlagerung von Pyridin an die Elektronenlücke des Phosphors stabilisiert werden kann. Da offenbar aber mehr  $\text{POSCl}$  entsteht als Pyridin zur Stabilisierung vorhanden ist, erfolgt die Stabilisierung des darüber hinaus gebildeten, koordinativ ungesättigten  $\text{POSCl}$  durch Polymerisation zum cyclischen Trithiotrimetaphosphorylchlorid:



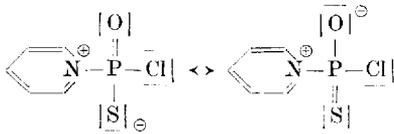
Läßt man dagegen  $[2 \text{ Py} \cdot \text{P}_2\text{S}_5]$  und  $\text{POCl}_3$  im Molverhältnis 1:3 in Gegenwart von überschüssigem Pyridin miteinander reagieren, dann bilden sich entsprechend



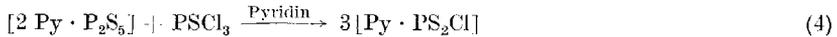
nur  $\text{PSCl}_3$  und  $[\text{Py} \cdot \text{POSCl}]$ , das in farblosen, lanzettartigen Kristallen vom Schmelzpunkt 95–110 °C anfällt.

Das <sup>31</sup>P-Kernresonanzspektrum der festen Verbindung zeigt eine chemische Verschiebung von –35 ppm und spricht damit für die Koordinationszahl 4 des Phosphors. Demnach ist anzunehmen, daß die Verbindung  $[\text{Py} \cdot \text{POSCl}]$  ebenfalls eine Betainstruktur besitzt und als resonanzstabil-

siertes Monothiophosphorsäurechlorid-pyrididumbetain zu formulieren ist:

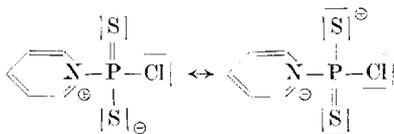


In analoger Weise wie mit Phosphoroxidchlorid verläuft auch die Reaktion des Pentathiodiphosphorsäure-P, P'-bis(pyrididumbetains) mit Phosphorsulfidchlorid in überschüssigem Pyridin gemäß



unter Bildung der Verbindung  $[\text{Py} \cdot \text{PS}_2\text{Cl}]$ , die in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 115–120°C auskristallisiert.

Die chemische Verschiebung der festen Substanz liegt bei –138 ppm. Diese Verbindung ist sicherlich analog dem  $[\text{Py} \cdot \text{POSCl}]$  als Dithiophosphorsäurechlorid-pyrididumbetain aufzufassen:



Alle drei beschriebenen Pyrididumbetaine geben charakteristische Röntgenogramme (Abb. 1). Die GUINIER-Aufnahmen von  $[\text{Py} \cdot \text{POSCl}]$  und  $[\text{Py} \cdot \text{PS}_2\text{Cl}]$  sind fast identisch, so daß anzunehmen ist, daß beide Verbindungen miteinander isotyp sind.

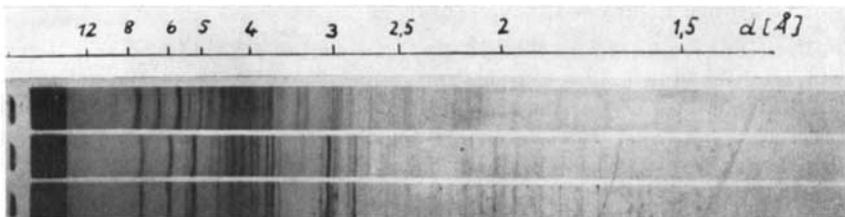


Abb. 1. GUINIER-Aufnahme von  $[2 \text{ Py} \cdot \text{P}_2\text{S}_5]$  (oben),  $[\text{Py} \cdot \text{POSCl}]$  (Mitte) und  $[\text{Py} \cdot \text{PS}_2\text{Cl}]$  (unten)

Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse läßt sich sagen, daß bei der Reaktion zwischen  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  und  $\text{POCl}_3$  in Gegenwart geringer Mengen Pyridin wahrscheinlich das Pentathiodiphosphorsäure-P, P'-bis (pyrididumbetain),  $[2 \text{ Py} \cdot \text{P}_2\text{S}_5]$ , als primäres Zwischenprodukt auftritt, aus dem durch Reaktion mit Phosphoroxidchlorid vermutlich über die weitere Zwischenstufe des Thiophosphorsäurechlorid-pyrididumbetains,  $[\text{Py} \cdot \text{POSCl}]$ , schließlich

unter Freiwerden des Pyridins kondensierte Thio-oxo-phosphorylchloride entstehen. Das Pyridin kann dann erneut mit Phosphor(V)-sulfid unter Bildung von  $[2 \text{ Py} \cdot \text{P}_2\text{S}_5]$  reagieren.

### Experimentelles

Pentathiodiphosphorsäure-P, P'-bis(pyrididiumbetain) (I): 13,7 g  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  und 180 ml getrocknetes Pyridin werden etwa 2 Stunden am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dabei bildet sich eine orangefarbene Lösung, aus der sich beim Abkühlen — mitunter erst nach einigen Stunden — schwach gelbe Kristalle abscheiden.

Ausbeute: 12,4 g (52,9% d. Th.), F. 110–155°C (Zers.; die angegebenen Schmelzpunkte wurden in einer geschlossenen Mikro-FISCHER-Küvette mit dem Mikroschmelzpunktsapparat nach BOËTIUS bestimmt); chemische Verschiebung  $\delta_p$  – 70 ± 20 ppm (kristalline Substanz), –103 ± 10 ppm (glasig erstarrte Schmelze).

Analyse:  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{P}_2\text{N}_2\text{S}_5$ , gef.: P 16,32 (ber. 16,28); S 42,28 (42,14)%; Atomverhältnis: P:S = 1:2,5.

Die Reaktion von I mit  $\text{POCl}_3$ : Zu 4,2 g I werden 5,1 g  $\text{POCl}_3$  gegeben (Molverhältnis 1:3), und anschließend wird am Rückfluß 1 Stunde zum Sieden erhitzt. I wird unter Bildung einer rotbraunen Lösung völlig gelöst, dann bilden sich zwei Phasen. Beim Abkühlen erstarrt die eine Phase zu einer schmutzigweißen Substanz. Ausbeute: 5,55 g (theoret. nach Gl. (2) 5,54 g). Die andere Phase besteht aus  $\text{PSCl}_3$ .

Analyse: Gemisch aus  $2[\text{Py} \cdot \text{POSCl}] + 1/3 (\text{POSCl})_3$ , gef.: P 17,91 (ber. 18,52); S 19,09 (19,17); Cl 20,74 (21,20)%; Atomverhältnis: P:S:Cl = 1,00:1,03:1,01

Monothiophosphorsäurechlorid-pyrididiumbetain (II): 9,22 g I und 11,15 g  $\text{POCl}_3$  (Molverhältnis 1:3) werden in 12,1 ml getrocknetem Pyridin 10 Minuten am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich farblose, lanzettartige Kristalle ab. Ausbeute: 7,4 g (bezogen auf Gl. (3) 52,6% d. Th.), F. 95–110°C, chemische Verschiebung  $\delta_p$  – 35 ppm.

Analyse:  $\text{C}_5\text{H}_5\text{ClNOPS}$ , gef.: P 15,81 (ber. 16,00); S 15,42 (16,56); Cl 19,37 (18,31)%; Atomverhältnis: P:S:Cl = 1,00:0,94:1,07.

Dithiophosphorsäurechlorid-pyrididiumbetain (III): 3,81 g I und 5,1 g  $\text{PSCl}_3$  (Molverhältnis 1:3) werden in 10 ml getrocknetem Pyridin 30 Minuten am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert die Verbindung in blättchenförmigen, farblosen, durch anhaftendes Lösungsmittel dunkelgefärbten Kristallen aus. Ausbeute: 3,8 g (bezogen auf Gl. (4) 63% d. Th.), F. 115–120°C, chemische Verschiebung  $\delta_p$  – 138 ppm.

Analyse:  $\text{C}_5\text{H}_5\text{ClNPS}_2$ , gef.: P 14,75 (ber. 14,77); S 29,92 (30,59); Cl 17,40 (16,91)%; Atomverhältnis: P:S:Cl = 1,00:1,96:1,03.

Röntgenaufnahmen: Es wurden Pulveraufnahmen mit einer GUINIER-Kamera angefertigt. Cu-K-Strahlung, 40 kV, 24 mA. Im folgenden sind die d-Werte [ $\text{Å}$ ] angegeben (vgl. Abb. 1).

$[2 \text{ Py} \cdot \text{P}_2\text{S}_5]$ : 9,20 ss, 7,76 m, 7,37 m, 7,02 sss, 6,70 sss, 6,50 m, 6,32 sss, 5,68 st, 5,40 ss, 5,27 sss, 5,09 s, 4,92 s, 4,82 s, 4,57 s, 4,52 s, 4,39 sss, 4,31 sss, 4,04 ss, 3,83 s, 3,77 ss, 3,70 ss, 3,62 sss, 3,59 sss, 3,37 s, 3,28 ss.

$[\text{Py} \cdot \text{POSCl}]$ : 7,37 s, 7,13 ss, 5,98 m, 5,47 ss, 5,34 sss, 5,27 st, 4,92 sss, 4,62 ss, 4,48 s, 4,35 m–st, 4,19 s, 4,15 sss, 4,04 s, 3,93 ss, 3,77 m, 3,70 s–m, 3,62 ss, 3,32 sss, 3,14 ss, 3,08 st, 3,02 s, 2,98 ss, 2,88 s, 2,83 s–m.

[Py · PS<sub>2</sub>Cl]: 7,37 m, 6,06 m, 5,47 ss, 5,40 sss, 5,27 st, 4,67 ss, 4,35 m, 4,19 m, 4,04 s, 3,93 ss, 3,80 m, 3,74 ss, 3,70 s—m, 3,62 s, 3,21 sss, 3,14 s, 3,06 st, 3,02 s, 3,00 s, 2,88 s, 2,85 m.

Für die Aufnahme der Kernresonanzspektren sind wir Herrn Dipl.-Chem. A.-R. GRIMMER, Institut für anorganische Chemie der DAW, und für die Aufnahme des IR-Spektrums Herrn Dr. P. REICH, Arbeitsbereich für physikalische Methoden der analytischen Chemie der DAW, zu Dank verpflichtet.

Berlin-Adlershof, Institut für anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Forschungsgemeinschaft.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Januar 1968.