

Zur Kenntnis der Methylthiophosphinsäure und ihrer Salze

Fritz Seel*, Helmut Keim und Günter Zindler

Fachrichtung Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes,
D-6600 Saarbrücken

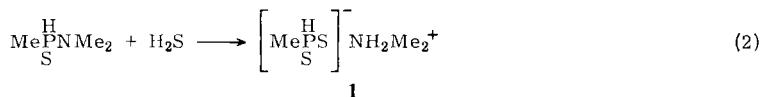
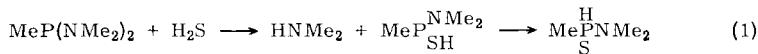
Eingegangen am 16. Oktober 1978

Das Dimethylammonium-Salz **1** der Titelverbindung **2** wurde durch Umsetzung von $\text{MeP}(\text{NMe}_2)_2$ mit H_2S erhalten. Eine Lösung der freien Säure **2** konnte durch Ionenaustausch, deren Natriumsalz durch Neutralisation der Säurelösung gewonnen werden. NMR-Daten der Verbindungen werden angegeben. **1** zersetzt sich thermisch unter Entbindung von HNMe_2 und H_2S , wobei das Dimethylammonium-Salz der (Dimethylamido)methylthiophosphonsäure (**5**) als Zwischenprodukt gebildet wird.

Formation of Methylthiophosphinic Acid and Its Salts

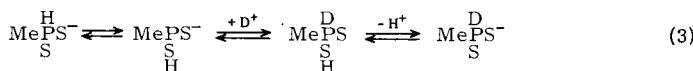
The dimethylammonium salt **1** of the title compound **2** has been obtained from the reaction of $\text{MeP}(\text{NMe}_2)_2$ with H_2S . A solution of the free acid **2** and its sodium salt was prepared by ion exchange followed by neutralization. NMR data of the compounds are given. On heating or storing at room temperature **1** decomposes with evolution of HNMe_2 and H_2S yielding the dimethylammonium salt of (dimethylamido)methylthiophosphonic acid (**5**) as an intermediate.

Wir haben gefunden, daß unter Abspaltung von Dimethylamin das Dimethylammonium-Salz **1** der Titelverbindung $\text{MeP}(\text{H})\text{S}_2\text{H}$ (**2**) entsteht, wenn man in *n*-Hexan als Lösungsmittel Schwefelwasserstoff auf Bis(dimethylamino)methylphosphan im Molverhältnis 2:1 einwirken läßt. Offensichtlich verläuft die Reaktion in zwei Stufen, wobei beide NMe_2 -Gruppen nucleophil ausgetauscht werden [Gl. (1) und (2)].



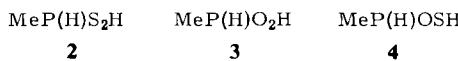
Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren der in Chloroform, Methanol und Wasser gut löslichen Verbindung **1** weisen übereinstimmend Signale der H_3CPH -Gruppe auf, wie sie auch für die sauerstoffanaloge Methylphosphinsäure $\text{MeP}(\text{H})\text{O}_2\text{H}$ (**3**) charakteristisch sind (vgl. hierzu die Tabelle). Das ^{31}P -NMR-Spektrum in D_2O zeigt neben den beiden Quartetts der Ausgangsverbindung ein 1:1:1-Triplett von Quartetts, das signifikant für einen reversiblen PH-PD-Austausch ist (Kopplungskonstante $J_{\text{PD}} = 74.3$ Hz). Überraschenderweise konnte ein solcher bei **3** nicht beobachtet werden. Brodsky und Sulima¹⁾ haben bereits darauf hingewiesen, daß ein Wasserstoffisotopenaustausch nur dann rasch verläuft, wenn das austauschende

Molekül ein einsames Elektronenpaar besitzt. Demnach muß in der Lösung von **1** ein tautomeres Gleichgewicht (3) vorliegen.



Tab.: NMR-Daten (Chemische Verschiebungen in τ -Werten und in δ -Werten rel. zu 85proz. H_3PO_4 , Kopplungskonstanten in Hz)

Verb.	τ HP	τ HC	δ P	J (PH)	J (PCH)	J (HCPH)	$^{\circ}\text{C}$	Solvens
1	1.88	7.82	-24.5	461.0	14.1	4.1	33	MeOH
2	1.68	7.50	-24.5	474.0	14.1	4.1	0	H_2O
3	2.90	8.44	-34.2	556.0	15.3	2.2	33	-
4	1.82	7.72	-58.9	534.0	14.1	4.1	33	H_2O



Mittels eines Kationenaustauschers in der H-Form gelang es bei 0°C , eine wäßrige Lösung des Salzes **1** in eine Lösung der freien Säure **2** umzuwandeln. Zwei Dubletts und zwei Quartetts im ^1H -NMR-Spektrum und zwei Quartetts im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigten, daß die H_3CPH -Gruppe erhalten geblieben war. Nach dem Erwärmen auf die Spektrometertemperatur 33°C konnte innerhalb einiger Stunden das Auftreten einer neuen Verbindung beobachtet werden, deren ^1H -Signalgruppen wiederum aus zwei Dubletts und zwei Quartetts bestanden, sich aber hinsichtlich ihrer Lage von den Signalen von **2** und **3** unterschieden. Offensichtlich verläuft die

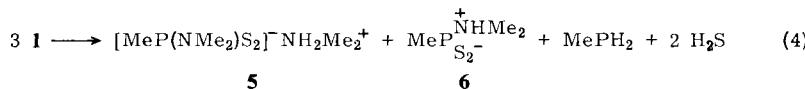
Hydrolyse von **2** zu **3** über die Methylmonothiophosphinsäure, MePSH (4).

Der Versuch, durch schonende Gefriertrocknung die freie Säure **2** zu erhalten, mißlang. Unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff entstand bereits bei -10°C ein farbloses Öl. In dessen ^1H -NMR-Spektrum ist das für die Lösung von **2** charakteristische Signal des an Phosphor gebundenen Wasserstoffatoms verschwunden, das Signal der Methylgruppe stark verbreitert und kompliziert aufgespalten. Daraus ist zu schließen, daß aus **2** durch Abspaltung von H_2S wohl ein Gemisch von Polymeren $(\text{MePS}_{2/2})_n$ gebildet wird.

Durch potentiometrische pH-Titration mit 0.1 M NaOH konnte festgestellt werden, daß **2** in wäßriger Lösung eine starke Säure ist. (Der Äquivalenzpunkt lag genau bei $\text{pH} = 7$.) Durch Gefriertrocknung der neutralisierten Lösung konnte das Natriumsalz von **2** gewonnen werden. Dessen IR-Spektrum in Nujol wies zwei starke Absorptionsbanden bei 605 und 510 cm^{-1} auf, die der PS_2 -Gruppe zuzuordnen sind.

Im Hinblick darauf, daß Kuchen und Mitarb.²⁾ charakteristische Cobalt- und Nickel-Komplexsalze von Dialkyldithiophosphinsäuren, $\text{R}_2\text{PS}_2\text{H}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, C_3H_7 , C_6H_5), herstellen konnten, erwarteten wir, daß sich solche auch aus **1** gewinnen lassen würden. Es zeigte sich jedoch, daß aus wäßrigen Lösungen durch Co^{2+} und Ni^{2+} nur Metallsulfide ausgefällt werden. Eine tief violette, gut kristallisierende Nickelverbindung entstand jedoch in geringer Menge, wenn **1** umgesetzt wurde, das anscheinend einen Alterungsprozeß erlitten hatte.

Diese Beobachtung veranlaßte uns, das thermische Verhalten von **1** zu studieren. Bereits bei 80 °C zersetzte sich die Substanz unter Abspaltung der Gase Methylphosphan, MePH_2 , und H_2S , die massen- und IR-spektrometrisch nachgewiesen werden konnten. Im ^{31}P -NMR-Spektrum des verbleibenden Rückstandes trat neben dem Dublett bei $\delta_{\text{p}} = -25$ der Ausgangsverbindung bei $\delta_{\text{p}} = -93$ ein neues einfaches Signal auf. Schließlich gelang es uns, dieses als das Phosphorsignal des Dimethylammonium-(dimethylamido)methyldithiophosphonats, $[\text{MeP}(\text{NMe}_2)\text{S}_2]^- \text{NH}_2\text{Me}_2^+$ (**5**), zu identifizieren. (Eine Analyse des nicht flüchtigen Zersetzungspräparates erschien nicht sinnvoll, da trotz 30stündigen Erhitzen ein großer Teil der Ausgangsverbindung noch nicht zersetzt war.) Die Entstehung von **5** aus **1** läßt sich durch die Gleichung (4) darstellen.



(Über die Synthese der zu **5** gehörigen Säure **6**, die eine Betainstruktur besitzt, wird in einer folgenden Arbeit³⁾ berichtet.) Bei stärkerem Erhitzen von **1** auf 120°C entstanden als leicht flüchtige Zersetzungprodukte wiederum MePH₂ und H₂S, ein weiteres etwas schwerer flüchtiges Produkt bildete Dimethylammonium-hydrogensulfid, [Me₂H₂N]⁺SH⁻. Die wässrige Lösung des verbliebenen nicht flüchtigen Rückstandes, der nicht genauer untersucht wurde, zeigte nicht mehr das ³¹P-Dublett von **1**.

Aus der wäßrigen Lösung des nach dem Erhitzen von **1** auf 80 °C verbliebenen Rückstandes konnte der bereits erwähnte violette, in Benzol gut lösliche Nickelkomplex ausgefällt werden. Er erwies sich als das Nickelsalz der Säure **6**, über das in der folgenden Abhandlung³⁾ berichtet wird.

Dem *Fonds der Chemie* danken wir für die Förderung dieser Arbeit durch Gewährung einer Forschungsbeihilfe.

Experimenteller Teil

Bis(dimethylamino)methylphosphoran (Methylphosphonigsäure-bis(dimethylamid)) wurde nach Schliebs⁴⁾ dargestellt. Sein NMR-Spektrum stimmte mit Literaturangaben⁵⁾ überein. Der Dampfdruck der Verbindung ist bei Raumtemperatur so groß, daß sie in hochevakuierten, geschlossenen Glasapparaturen durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff bewegt werden kann.

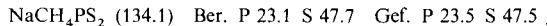
Dimethylammonium-methylidithiophosphinat (1): Die Versuchsanordnung bestand aus zwei zylindrischen Kondensationsgefäßen und einem 1-l-Kolben mit Manometer zur volumetrischen Abmessung des benötigten Schwefelwasserstoffs. In das erste Gefäß wurden 2.14 g (15.4 mmol) $\text{MeP}(\text{NMe}_2)_2$ und 25 ml n-Hexan einkondensiert und bei Raumtemp. miteinander vermischt. Danach wurden mittels flüssigen Stickstoffs 27 ml H_2S hinzukondensiert. Kurz nach dem Aufstauen setzte eine lebhafte Reaktion ein, die durch abwechselndes Kühlen und Erwärmen gesteuert wurde. Ein zunächst ausgefallener Niederschlag löste sich bei Raumtemp. allmählich auf, und es konnte das sich hierbei entwickelnde Dimethylamin in dem zweiten Kondensationsgefäß ausgefroren und IR-spektrometrisch identifiziert werden. P wurde als 8-Hydroxychinolinium-12-molybdato-1-phosphat bestimmt, S als BaSO_4 , N als Amin.

$C_3H_{12}NPS_2$ (157.4) Ber. N 8.9 P 19.7 S 40.7 Gef. N 8.7 P 19.8 S 40.3

Methylidithiophosphinsäure (2) : 2.46 g (15.6 mmol) 1 in 20 ml Wasser wurden auf eine 35 cm hohe Säule des Austauschers Dowex 50 WX 4 in der H-Form mit einem Durchmesser von 2.5 cm gegeben. Das 150 ml

umfassende Eluat konnte durch Gefriertrocknung auf 30 ml konzentriert werden, so daß es möglich war, ein NMR-Spektrum zu erhalten (vgl. Tab.).

Natrium-methylidithiophosphinat: Durch Ionenaustausch wurden zunächst aus 2.96 g (18.8 mmol) 1 150 ml einer 0.125 M Lösung von 2 hergestellt. Diese wurde unter pH-metrischer Indizierung mit 0.1 N NaOH neutralisiert. Durch Gefriertrocknen wurden 2.45 g des Natriumsalzes gewonnen.



Literatur

- ¹⁾ A. J. Brodsky und L. V. Sulima, Dokl. Akad. Nauk SSSR **85**, 1277 (1952) [Chem. Abstr. **47**, 930d (1953)].
- ²⁾ W. Kuchen und H. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem. **333**, 71 (1964); W. Kuchen und A. Judat, Chem. Ber. **100**, 991 (1967); W. Kuchen und H. Hertel, Angew. Chem. **81**, 127 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 89 (1969).
- ³⁾ In Vorbereitung. Vorgesehen für die Veröffentlichung in dieser Zeitschrift.
- ⁴⁾ Farbenfabriken Bayer A.-G. (Erf. R. Schliebs), DAS 1 098 940 (9. Feb. 1961) [Chem. Abstr. **56**, 506d (1962)].
- ⁵⁾ K. Moedritzer, L. Maier und L. Groenweghe, J. Chem. Eng. Data **7**, 307 (1962).

[389/78]