

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

ZUR KENNTNIS DER ORGANOPHOSPHORVERBINDUNGEN, XVII¹ Dithiophosphinsäuren RR'P(S)SH, Ihre Synthese, Derivate und Metallkomplexe

Klaus Diemert^a; Wilhelm Kuchen^a

^a Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf, Düsseldorf

To cite this Article Diemert, Klaus and Kuchen, Wilhelm(1977) 'ZUR KENNTNIS DER ORGANOPHOSPHORVERBINDUNGEN, XVII¹ Dithiophosphinsäuren RR'P(S)SH, Ihre Synthese, Derivate und Metallkomplexe', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 3: 2, 131 — 136

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647708077702

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647708077702>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

ZUR KENNTNIS DER ORGANOPHOSPHORVERBINDUNGEN, XVII¹

Dithiophosphinsäuren RR'P(S)SH, Ihre Synthese, Derivate und Metallkomplexe

KLAUS DIEMERT und WILHELM KUCHEN

*Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf,
Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf*

(Received August 23, 1976)

A wide range of dithiophosphinic acids RR'P(S)SH with different organogroups was obtained in good yields by nucleophilic fission of perthiophosphonic anhydrides (RPS₂)₂ with Grignard reagents R'MgX. Some reactions, derivatives and metal complexes [RR'P(S)S] M/n of these acids, which are useful intermediates for the synthesis of chiral organophosphorus compounds, are reported.

Eine Vielzahl von Dithiophosphinsäuren RR'P(S)SH mit unterschiedlichen Organoresten konnte in guter Ausbeute durch nukleophile Spaltung von Perthiophosphonsäureanhydriden (RPS₂)₂ mit Grignardverbindungen R'MgX dargestellt werden. Einige Reaktionen, Derivate und Metallkomplexe [RR'P(S)S] M/n dieser Säuren, die für die Synthese chiraler Organophosphorverbindungen von Interesse sind, werden beschrieben.

Aus verschiedenen Problemstellungen heraus benötigten wir in unserem Arbeitskreis Dithiophosphinsäuren des Typs RR'P(S)SH 1, Verbindungen also mit unterschiedlichem Organorest. Diese Säuren bzw. ihre Salze waren für uns z.B. als Chelatkomplexbildner oder als reaktive Zwischenprodukte für phosphororganische Synthesen von Interesse, da sie sich u.a. leicht in stabile chirale Organophosphinsäurederivate² überführen lassen.



Ni(II), Pd(II), Pt(II); R = *p*-Methoxyphenyl, R' = 1-Naphthyl, 2-Thienyl) wurden wegen ihrer ausgeprägten thermischen Beständigkeit von uns inzwischen mit gutem Erfolg zur Trennung von Lewis-Basen mittels Chemisorptionschromatographie verwandt.³

Desweiteren konnte die vinylsubstituierte Säure 1 (R = *p*-Methoxyphenyl, R' = Vinyl) mit Methacrylsäuremethylester zu einem polyfunktionellen Liganden kopolymerisiert werden, der mit verschiedenen Metallionen hochpolymere und noch lösliche Komplexe bildete.⁴

Die Synthese der Verbindungen 1 oder ihrer Salze,

von denen bislang nur wenige Vertreter beschrieben wurden, war bis vor einiger Zeit noch ziemlich umständlich. Sie erfolgte meistens durch Sulfurierung sekundärer Phosphine RR'PH, durch eine Friedel-Crafts analoge Reaktion von Perthiophosphonsäureanhydriden (RPS₂)₂ mit Benzol⁵ bzw. durch Umsetzung von z.B. CH₃(*t*-C₄H₉)P(S)Br mit NaSH,⁶ wobei ersteres u.a. aus CH₃PBr₂, Schwefel und *t*-C₄H₉MgCl erhalten wurde.⁷

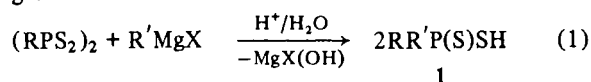
Auf der Suche nach einem bequemeren und allgemeiner anwendbarem Verfahren zur Synthese von 1 fanden wir in der nukleophilen Spaltung von Perthiophosphonsäureanhydriden mit Grignardreagentien,⁸ einer Umsetzung, die von H. Hoffmann und G. Schumacher im Falle des *p*-Methoxyphenylperthiophosphonsäureanhydrids bereits erwähnt worden war,⁹ eine brauchbare Methode, nach der Dithiophosphinsäuren dieses Typs relativ schnell und in guter Ausbeute zugänglich sind. Gleichzeitig und unabhängig von uns erhielten O. N. Grishina *et al.* auf diesem Wege einige Säuren des Typs 1 mit aliphatischen Substituenten wie Methyl, Äthyl, Butyl und Cyclohexyl.¹⁰ Über dieses Verfahren und die nach ihm erhaltenen Säuren 1 und deren Derivate wird nunmehr berichtet.

DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN 1 AUS PERTHIOPHOSPHONSÄUREANHYDRIDEN UND GRIGNARDVERBINDUNGEN

Über die Synthese und Umsetzung der als Ausgangsmaterial benötigten Perthiophosphonsäureanhydride $(RPS_2)_2$, die z.T. sehr leicht zugänglich sind, ist zusammenfassend berichtet worden.¹¹ Es handelt sich um dimere Stoffe, deren zentrosymmetrische Struktur mit ebenem Phosphor-Schwefel-Vierling in

einigen Fällen röntgenographisch gesichert werden konnte.¹²

Es zeigte sich, daß die in organischen Lösungsmitteln nur spärlich löslichen Anhydride in ätherischer Suspension mit Grignardverbindungen überraschend glatt unter Erwärmung in guter Ausbeute überwiegend gemäß



zu 1 reagieren.

TABELLE I
Schmelzpunkte, Ausbeuten und analytische Zusammensetzung der Säuren und Salze $RR'P(S)SX$ ($X = H, NH_4, NHR_3$)

R	R'	X	Schmp. [°C] Ausb. %	Formel Molgew.	Ber. % Gef. % P	S	Anmerkungen
Methyl	Äthyl	H	60°/0,2 ^a 23	C ₃ H ₉ PS ₂ 140,2		45,74 44,27	134 ^b , $\delta_{31P} = 61,3$
Methyl	Äthyl	NH ₄	183°-186° 83	C ₃ H ₁₂ NPS ₂ 157,2	19,70 19,35	40,79 39,58	
Methyl	Allyl	NH ₄	164°-168° 97	C ₄ H ₁₂ NPS ₂ 169,2	18,30 18,54	37,88 38,26	
Methyl	Phenyl	NH ₄	161°-164° 83				Lit. ¹³ Schmp. 161°-163°, $\delta_{31P} = 54,9$
<i>p</i> -Methoxy- phenyl	Methyl	H	68° 70	C ₈ H ₁₁ OPS ₂ 218,2	14,19 14,10	29,38 29,24	218 ^b $\delta_{31P} = 51,3$
2-Thienyl	Methyl	H	35°-36° 95	C ₅ H ₇ PS ₃ 194,3	15,94 16,15	49,51 49,30	193 ^b
2-Thienyl	Methyl	HN(CH ₃) ₃	120°-123° 84	C ₈ H ₁₆ NPS ₃ 253,4	12,22 12,59	37,96 37,73	
2-Naphthyl	Methyl	H	54° 67	C ₁₁ H ₁₁ PS ₂ 238,3		26,91 26,27	
2-Naphthyl	Methyl	HN(CH ₃) ₃	123°-125° 70	C ₁₄ H ₂₀ NPS ₂ 297,4	10,42 10,76	21,56 21,17	
<i>p</i> -Methoxy phenyl	Phenyl	HN(CH ₃) ₃	146°-148° 70	C ₁₆ H ₂₂ NOPS ₂ 339,4	9,13 8,96	18,90 18,67	$\delta_{31P} = 59,8$
2-Thienyl	Phenyl	HN(CH ₃) ₃	156°-159° 97	C ₁₃ H ₁₈ NPS ₃ 315,4	9,82 9,67	30,49 30,21	
<i>p</i> -Methoxy phenyl	Allyl	HN(CH ₃) ₃	90°-93° 61	C ₁₃ H ₂₂ NOPS ₂ 303,4	10,20 10,11	21,13 21,21	Ber. C 51,45 H 7,30, $\delta_{31P} = 60,8$ Gef. C 50,80 H 7,27
2-Thienyl	Allyl	NH ₄	126°-132° 48	C ₇ H ₁₂ NPS ₃ 237,3	13,05 12,75	40,53 39,51	
<i>p</i> -Methoxy- phenyl	1-Naphthyl	NH ₄	222°-229° 96	C ₁₇ H ₁₈ NOPS ₂ 346,9	8,91 8,81	18,45 18,41	Lit. ¹⁶
2-Thienyl	1-Naphthyl	NH ₄	218° 68	C ₁₄ H ₁₄ NPS ₃ 322,9	9,56 9,51	29,82 29,83	Lit. ¹⁶ 322 ^b (nach Ionenaustausch)

^a Sdp/Torr.

^b Säureäquivalentgewicht.

Wie im Falle anderer Nukleophile,¹¹ so findet demnach auch durch Organomagnesiumhalogenide eine offensichtlich überwiegend symmetrische Spaltung des Vierrings durch Angriff des Carbanions statt, denn die anderenfalls zu erwartenden Phosphonsäuren $RP(S)(SH)_2$ und tertiären Phosphinsulfide $RR'SPS$ finden sich nach der Hydrolyse im Reaktionsgemisch nur in geringem Maße.

Unter den Nebenprodukten, die sich zumeist nur bei der Umsetzung aliphatischer bzw. heteroaromatischer Perthiophosphonsäureanhydride mit aliphatischen Grignardverbindungen in merklicherem Umfang bilden, wurden darüber hinaus auch noch Mercaptane und Dithiophosphinsäureanhydride $RR'P(S)SP(S)RR'$ identifiziert.¹⁰

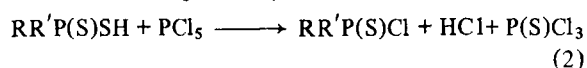
EIGENSCHAFTEN UND EINIGE DERIVATE DER SÄUREN 1

Da sich die bei dem vorhin geschilderten Verfahren zunächst anfallenden Rohsäuren allmählich unter Schwefelwasserstoffabspaltung zersetzen,¹³ überführten wir sie in die beständigeren Salze, aus denen wir dann in einigen Fällen die freien Säuren 1 gewannen. Die dargestellten Verbindungen sind in Tabelle I zusammengestellt. Ihre Struktur wurde durch 1H -NMR-Spektroskopie und z.T. durch $^1H\{^3P\}$ -Heterokernkopplung erhärtet. Die Protonenspektren wiesen die zu postulierenden Protonensignale mit den zu erwartenden chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten auf.¹⁴ Die δ - ^{31}P -Werte lagen im für Dithiophosphinsäuren typischen Erwartungsbereich. Die Analyse des Kernresonanzspektrums von p - $CH_3OC_6H_4(CH_3)P(S)SNa \cdot 2H_2O$ ¹⁵ und 2- $C_4H_3S(CH_3)P(S)SNH(CH_3)_3$ ¹⁴ zeigte, daß in diesen Verbindungen die $[CH_3PS_2]^-$ -Gruppe auf den aro-

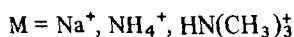
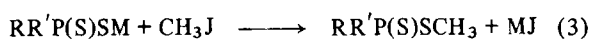
matischen bzw. heteroaromatischen Substituenten induktiv positiv und als π -Akzeptor wirkt.

Bei den reinen freien Säuren 1 handelt es sich um farblose Flüssigkeiten bzw. wachsartige Substanzen, die, wie auch die Salze, in Wasser und polaren organischen Solventien löslich sind. Ihr in CCl_4 aufgenommenes IR-Spektrum weist die scharfe Absorptionsbande der freien SH-Gruppe bei 2570 – 2550 cm^{-1} auf; in kapillarer Schichtdicke oder mittels KBr-Presslingen aufgenommen, taucht daneben in den Spektren die flache und breite Absorption der über schwache Wasserstoffbrücken assoziierten SH-Gruppen bei 2200 – 2500 cm^{-1} auf.

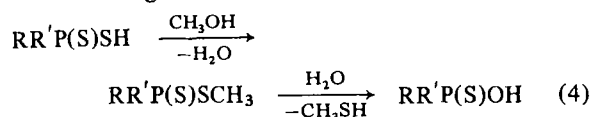
In Tabelle II sind einige von 1 abgeleitete Derivate mit chiralem Phosphor zusammengestellt. Durch Umsetzung der entsprechenden Dithiophosphinsäuren 1 mit PCl_5 in CCl_4 nach



entstanden Thiophosphinsäurechloride, nach



resultierten aus den Salzen die entsprechenden Methyl-ester. Die chirale p -Methoxyphenyl-methylthiophosphinsäure konnte in Anlehnung an ein bekanntes Verfahren¹⁷ in guter Ausbeute aus der entsprechenden Dithiosäure gemäß



aus der nach Gl. 1 entstehenden Rohsäure erhalten werden.

TABELLE II

Siedepunkte bzw. Schmelzpunkte, Ausbeuten und analytische Zusammensetzung chiraler Verbindungen $RR'P(S)X$ ($X = SCH_3, Cl$)

R	R'	X	Sdp./Torr Ausb. %	Formel Molgew.	Ber. % Gef. %		Cl	Molmasse
					P	S		
<i>p</i> -Methoxyphenyl	Methyl	S—CH ₃	40,5°–41,5° ^a 95	C ₉ H ₁₃ OPS ₂ 232,3	13,32	27,61		237
					13,25	27,52		
<i>p</i> -Methoxyphenyl	Methyl	Cl	112°–117°/1,0 36	C ₈ H ₁₀ OCIPS 220,6	14,04	14,54	16,07 15,94	
					14,15	14,78		
2-Thienyl	Methyl	S—CH ₃	106°–108°/0,2 91	C ₆ H ₉ PS ₃ 208,3	14,87	46,16		209
					14,89	45,76		
2-Thienyl	Methyl	Cl	130°–135°/1,0 56	C ₅ H ₆ ClPS ₂ 196,6	15,75	32,61	18,08 17,71	
					15,64	32,98		

^a Schmp.

METALLKOMPLEXE

Zahlreiche Metallionen werden durch die Säuren 1 oder deren Salze aus wässrigen Lösungen als Chelatkomplexe 2 ausgefällt, die in ihren Eigenschaften

weitgehend mit den entsprechenden Metallkomplexen anderer Dithiophosphinsäuren übereinstimmen, über die zusammenfassend berichtet worden ist.^{18,19}

Einige Verbindungen 2 sind in Tabelle III zusammengefaßt. Während sich die blauvioletten Ni(II)-

TABELLE III
Schmelzpunkte, Ausbeuten und analytische Zusammensetzung der Metallkomplexe [RR'P(S)S] M/n

R	R'	M	Schmp. [°C] Ausb. %	Formel Molgew.	M	Ber. % Gef. % P	S	Anmerkungen
2-Thienyl	Methyl	Cr(III)	187°-190° 88	CrC ₁₅ H ₁₈ P ₃ S ₉ 631,8	8,23 8,04		45,67 45,03	
<i>p</i> -Methoxy-phenyl	Methyl	Cr(III)	144°-145° 75	CrC ₂₄ H ₃₀ O ₃ P ₃ S ₆ 703,8	7,38 7,16		27,33 27,08	
2-Naphthyl	Methyl	Cr(III)	135°-140° 83	CrC ₃₃ H ₃₀ P ₃ S ₆ 763,9	6,80 6,64		25,18 24,85	
Methyl	Äthyl	Ni(II)	194°-196° 38	NiC ₆ H ₁₆ P ₂ S ₄ 337,2	17,41 17,38	18,37 18,47	38,05 38,07	δ _{31P} = 54,0 Molmasse: 333,334
Methyl	Allyl	Ni(II)	152°-155° 68	NiC ₈ H ₁₆ P ₂ S ₄ 361,1	16,25 16,21	17,15 17,19	35,52 35,51	δ _{31P} = 85,3
Methyl	Phenyl	Ni(II)	203°-205° 70	NiC ₁₄ H ₁₆ P ₂ S ₄ 433,2	13,57 13,45			Lit. ¹² : Schmp. 203-206°
<i>p</i> -Methoxy-phenyl	Methyl	Ni(II)	185° 95	NiC ₁₆ H ₂₀ O ₂ P ₂ S ₄ 493,3	11,90 11,92		26,00 26,13	Ber. C 38,96 H 4,09 Gef. C 38,39 H 4,16 Molmasse: 496, 500
2-Thienyl	Methyl	Ni(II)	214°-217° 81	NiC ₁₀ H ₁₂ P ₂ S ₆ 445,2	13,18 13,13	13,91 14,05	43,20 43,43	
2-Naphthyl	Methyl	Ni(II)	249°-251° 93	NiC ₂₂ H ₂₀ P ₂ S ₄ 533,3	11,00 10,93		24,05 23,78	
<i>p</i> -Methoxy-phenyl	Äthyl	Ni(II)	133°-134° 35	NiC ₁₈ H ₂₄ O ₂ P ₂ S ₄ 521,3	11,26 11,13	11,88 12,07	24,60 24,23	δ _{31P} = 88,0
<i>p</i> -Methoxy-phenyl	Allyl	Ni(II)	94°-95° 51	NiC ₂₀ H ₂₄ O ₂ P ₂ S ₄ 545,3	10,76 10,73	11,36 11,32	23,52 23,55	Ber. C 44,05 H 4,44 Gef. C 44,08 H 4,59 Molmasse 549, 550 δ _{31P} = 81,0
2-Thienyl	Allyl	Ni(II)	140°-141° 82	NiC ₁₄ H ₁₆ P ₂ S ₆ 497,3	11,80 11,78		38,68 38,55	Molmasse: 493, 498
<i>p</i> -Methoxy-phenyl	Phenyl	Ni(II)	233°-234° 77	NiC ₂₆ H ₂₄ O ₂ P ₂ S ₄ 617,4	9,51 9,48		20,77 20,62	
2-Thienyl	Phenyl	Ni(II)	302°-304° 39	NiC ₂₀ H ₁₆ P ₂ S ₆ 569,4	10,31 10,18	10,89 11,13	33,79 33,74	
<i>p</i> -Methoxy-phenyl	1-Naphthyl	Ni(II)	299°-302° 88	NiC ₃₄ H ₂₈ O ₂ P ₂ S ₄ 717,5	8,19 8,14	8,62 8,55	17,86 17,85	Lit. 16
<i>p</i> -Methoxy-phenyl	1-Naphthyl	Co(II)	>140° quant.	CoC ₃₄ H ₂₈ O ₂ P ₂ S ₄ 716,7	8,22 8,13	8,62 8,55	17,86 17,58	Lit. 16
<i>p</i> -Methoxy-phenyl	1-Naphthyl	Cr(III)	148° 64	CrC ₅₁ H ₄₂ O ₃ P ₃ S ₆ 1041,7	4,99 4,82	8,90 8,36	18,43 18,41	Lit. 16
2-Thienyl	1-Naphthyl	Ni(II)	299°-301° 97	NiC ₂₈ H ₂₀ P ₂ S ₆ 669,5	8,79 8,72	9,26 9,22	28,76 28,72	Lit. 16
2-Thienyl	1-Naphthyl	Cr(III)	>142° 78	CrC ₄₂ H ₃₀ P ₃ S ₉ 968,2	5,38 5,41	9,58 9,59	29,79 29,78	Lit. 16
2-Thienyl	1-Naphthyl	Co(III)	>120 48	CoC ₂₈ H ₂₀ P ₂ S ₆ 669,7	8,82 8,44	9,26 9,08	28,76 28,55	Lit. 16

Komplexe als diamagnetisch und damit eben erweisen, lag das magnetische Moment der violetten Cr(III)-Komplexe, für die eine oktaedrische Struktur anzunehmen ist, in allen Fällen bei ca. 3,9 B.M. und entsprach damit dem für sie zu erwartenden reinen Spinwert. Die für die smaragdgrünen Co(II)-Komplexe

$RR'P(S)_2Co/2$: R = p-Methoxyphenyl, R' = 1-Naphthyl, 4,5 B.M. (295 K); R = 2-Thienyl, R' = 1-Naphthyl, 4,22 B.M. (295 K)

gefundenen Momente hingegen lassen auf deren tetraedrische Mikrosymmetrie schliessen. Die postulierten Koordinationsgeometrien werden weiterhin durch die Elektronenspektren erhärtet, die nach Bandenlage und Bandenintensität den Spektren anderer Dithiophosphinatokomplexe dieser Metalle mit gesicherter Struktur entsprechen.²⁰

Die aus den Spektren der oktaedrischen Cr(III)-Komplexe ermittelten Ligandenfeldparameter Δ und β zeigten einmal mehr, daß die Natur der Organo-substituenten im Falle der Dithiophosphinsäuren praktisch ohne Einfluß auf das vom Liganden bewirkte Feld ist.²¹

Alle in Tabelle III aufgeführten Komplexe sind in organischen Lösungsmitteln mäßig bis gut löslich, abgesehen von den nur sehr spärlich löslichen 1-Naphthyl- bzw. 2-Thienyl-substituierten Verbindungen.

Bei den ebenen Ni(II)-Komplexen ist aufgrund der unterschiedlichen Substituenten cis-trans Isomerie möglich. Beide Formen sollten sich in ihren physikalischen Eigenschaften wie z.B. in Schmelzpunkt, Löslichkeit, Verhalten bei der Chromatographie voneinander unterscheiden. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß bei der Darstellung und anschließenden Reinigung einiger der hier aufgeführten Ni(II)-Komplexe verschiedentlich das Auftreten scheinbar unterschiedlicher Kristallfraktionen mit leicht differierendem Schmelz- und Löslichkeitsverhalten beobachtet wurde. Bei Versuchen, diese weiter zu reinigen, wurden schließlich jedoch immer einheitlich schmelzende Substanzen erhalten. Möglicherweise hatten sich hierbei evtl. mitentstandene cis-Isomere in die vermutlich stabilere trans-Form umgelagert. Wie eine röntgenographische Strukturbestimmung zeigt, liegt letztere als einzige Form im Bis[2-Thienylmethyl-dithiophosphinato]-nickel(II) vor²², das nach einmaliger Umkristallisation aus Xylol in blauvioletten Nadeln, Schmp. 214°–217°, erhalten wurde.

Wie danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit, sowie den Firmen Bayer AG-Leverkusen, Henkel & Cie und der Knapsack AG, für die Überlassung von Chemikalien.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Meßmethoden

Molmassen: Dampfdruckosmometer der Firma H. Knaur, Berlin (in $CHCl_3$); δ_{31P} [ppm]: Multikernspektrometer HX 60 der Firma Bruker-Physik AG. (Lösungsmittel $CDCl_3$, Trimethylphosphit ($\delta_{31P} = 140.4$) als innerer Standard),

Ermittlung durch $^1H\{^{31}P\}$ -Entkopplung, die Werte sind umgerechnet auf 85% ige H_3PO_4 .

Suszeptibilitätsmessungen: Teils nach der Methode Gouy,²³ teils nach der Methode Faraday.²⁴ Zur diamagnetischen Korrektur wurden die in l.c.²⁵ aufgeführten Pascal'schen Konstanten benutzt. Verwendet wurde ein Magnet B-E 10 der Firma Bruker-Physik A.G. in Kombination mit einer elektronischen Mikrowaage 4107 der Firma Sartorius.

2 Ausgangsmaterialien

Die Perthiophosphonsäureanhydride $(RPS_2)_2$ (R = Methyl²⁶ Phenyl,²⁶ 2-Thienyl,²⁷ 1-Naphthyl,²⁸ p-Methoxyphenyl,²⁸ p-Äthoxyphenyl²⁸) sowie die Grignardreagentien $R'MgX$ ²⁹ wurden nach den in den Literaturzitierten angegebenen Verfahren hergestellt.

3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Ammonium- bzw. Trimethylammoniumsalze $RR'P(S)_2SX$ ($X = NH_4, NH(CH_3)_3$). 5 mmol des Anhydrids $(RPS_2)_2$ werden in 200 ml Äther suspendiert und unter trockenem Stickstoff und ständigem Rühren während 1 h bei 0° mit einer Lösung von 11 mmol $R'MgX$ in 200 ml Äther oder Tetrahydrofuran versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch noch 2 h zum Rückfluß erwärmt und sodann durch langsamen Zusatz von 200 ml 5% iger Schwefelsäure unter Eiskühlung hydrolysiert. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt, die wässrige Phase mehrfach mit Äther extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und der im Wasserstrahlvakuum bis ca. 60° flüchtigen Anteile wird der ölige oder feste Rückstand in ca. 500 ml Benzol gelöst. Beim Einleiten von gasförmigem Ammoniak oder Trimethylamin in die Lösung fällt das entsprechende Salz aus, ein Vorgang der durch Zusatz von ca. 200 ml Petroläther (70°–90°) vervollständigt wird. Zur weiteren Reinigung kann das Salz aus einem geeigneten Lösungsmittel (z.B. Äthanol/Äther) umkristallisiert werden.

Methylester $RR'P(S)_2SCH_3$ Eine Mischung von 200 mmol Ammoniumsalz, 40 mmol CH_3I und 100 ml Dioxan wird während 1 h zum Rückfluß erwärmt. Sodann läßt man das entstandene Ammoniumjodid über Nacht absitzen, filtriert, dampft i.Vak. ein und kristallisiert den Rückstand aus Petroläther.

Dithiophosphinsäuren $RR'P(S)_2SH$ Zur Reindarstellung der Säuren geht man zweckmässig von ihren Salzen aus. Die in Wasser nur spärlich löslichen Säuren mit aromatischen Substituenten fallen beim Ansäuern der wässrigen Salzlösungen aus. Sie können nach dem Trocknen z.B. aus Ligroin (100°–135°), Isopropanol (20:1) umkristallisiert werden.

Die Säuren mit niedrigem Alkylrest reinigt man am besten durch Destillation, nachdem man sie durch Einleiten von HCl -Gas in eine Lösung bzw. Suspension ihrer Salze in Dioxan in Freiheit gesetzt hat.

Thiophosphinsäurechloride $RR'P(S)Cl$ Eine Mischung aus 4 mmol Dithiophosphinsäure, 4 mmol PCl_5 und 50 ml $CHCl_3$ wird unter Feuchtigkeitsausschluß während 3 h zum Rückfluß erwärmt. Sodann wird i. Vak. das Lösungsmittel entfernt, der öltartige Rückstand mit heißem Hexan extrahiert, der Extrakt nach dem Eindampfen i. Vak. fraktioniert.

Metalldithiophosphinatokomplexe $[RR'P(S)S]M/n$ Konzentrierte wässrige Lösungen stöchiometrischer Mengen von Metallsalz und Ammoniumdithiophosphinat werden unter Rühren zusammengegeben. Nach kurzem Erwärmen wird der entstandene Komplex abfiltriert und nach dem Trocknen aus einem geeigneten Lösungsmittel (Isopropylalkohol, Xylol, Petroläther (100° – 150°)) umkristallisiert.

4 Methyl-*p*-methoxyphenylthiophosphinsäure

0,2 mol *p*-Methoxyphenyl-methyldithiophosphinsäure werden während 16 h mit 200 ml wasserfreiem Methanol zum Rückfluß erwärmt. Sodann wird das überschüssige Methanol abgedampft und der zurückbleibende Methyl-ester durch Kochen mit 250 ml 10% iger wässriger KOH während 20 h verseift. Anschließend wird die Reaktionsmischung schwach angesäuert (pH ca. 6) und zur Entfernung von Nebenprodukten mehrfach mit wenig Äther ausgeschüttelt. Sodann wird unter Eiskühlung durch Zugabe von 50% iger H_2SO_4 aus der wässrigen Phase die Thiophosphinsäure ausgefällt, abfiltriert und aus Benzol umkristallisiert.

Ausb. ca. 75% Schmp. 122° , farblose Kristalle.

Zur Ausbeutesteigerung kann weitere Säure (ca. 10%) durch mehrfache Extraktion des Filtrats mit Äther gewonnen werden.

$C_8H_{11}O_2PS$ (202,2) Ber. P 15,32 S 15,86

Gef. 15,26 15,85

Säureäquivalent 202.

LITERATURVERZEICHNIS

- (a) XVI. W. Kuchen und H. Keck, *Z. Naturforsch.* **31b**, 437 (1976).
(b) Teil der Diss. K. Diemert, Univ. Düsseldorf 1972.
- B. Krawiecka, Z. Skrzypczynski und J. Michalski, *Phosphorus* **3**, 177 (1973); V. A. Chanzov und I. F. Lutsenko; *Zh. Obshch. Khim.* **43**, 69 (1973); H. P. Benshop und G. R. van den Berg, *Recueil* **87**, 362 (1968).
- J. Delventhal, H. Keck und W. Kuchen, *J. Chromatogr.* **95**, (1974) 238.
- W. Kuchen und H. Keck, *Z. Naturforsch.* **31b**, 442 (1976).
- Vgl. P. C. Crofts in *Organic Phosphorus Compounds*, Bd. 6, Herausgeber G. M. Kosolapoff und L. Maier (Wiley-Interscience, 1973).
- W. Kuchen und G. Hägele, *Chem. Ber.* **103**, 2274 (1970).
- W. Kuchen und G. Hägele, *Chem. Ber.* **103**, 2114 (1970).
- K. Diemert und W. Kuchen, *Angew. Chem.* **83**, 544 (1971); *Angew. Chem. internat. Ed.* **10**, 508 (1971).
- H. Hoffmann und G. Schumacher, *Tetrahedron Letters (London)* **1967**, 2963.
- O. N. Grishina, L. M. Kosova und S. M. Klynchanskaya, *Zh. Obshch. Khim.* **41**, 1995 (1971).
- L. Maier in *Topics in Phosphorus Chemistry* Bd. 2, Herausgeber M. Grayson und E. J. Griffith (Interscience Publ. New York, 1965).
- P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc. (London)* **1960**, 523.
- P. E. Newallis, J. P. Chupp und L. C. D. Groenweghe, *J. Org. Chem.* **27**, 3829 (1962).
- K. Diemert, G. Hägele und W. Kuchen, unveröffentlicht.
- G. Hägele, K. Diemert und W. Kuchen, *Z. Naturforsch.* **28b**, 185 (1973).
- Dissertation J. Delventhal, Univ. Düsseldorf 1973.
- T. R. Hopkins und P. W. Vogel, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 4447 (1956).
- W. Kuchen und H. Hertel, *Angew. Chem.* **81**, 127 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed.* **8**, 89 (1969).
- J. R. Wasson, G. M. Woltermann und H. J. Stoklosa, in *Fortschr. chem. Forsch.* **35**, 65 ff (1973).
- Vgl. hierzu loc. cit.,⁴ und dort zitierte Literatur.
- W. Kuchen und A. Rohrbeck, *Chem. Ber.* **105**, 132 (1972).
- H. Wunderlich, private Mitteilung.
- E. Müller, *Magnetochemische Methoden*, in Houben-Weyl Bd. III/2, (George Thieme Verlag, Stuttgart, 1955).
- A. Earnshaw, *Introduction to Magnetochemistry* (Academic Press, London und New York, 1968).
- J. Lewis u. R. G. Wilkins, *Modern Coordination Chemistry* (Interscience Publishers, Inc. New York, 1960).
- R. Cölln und G. Schrader, DBP 1099535 (1961) *C.A.* **56**, 2473 (1962).
- H. Hirai und H. Yoshioka, *C.A.* **71**, 50213 (1969).
- H. Z. Lecher, R. A. Greenwood, K. C. Whitehouse und T. H. Chao, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 5018 (1956).
- M. S. Kharasch und O. Reinmuth in *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances* (New York, Prentice Hall Inc., 1954).