

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>

MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ORGANOPHOSPHORVERBINDUNGEN IV.¹ Über den massenspektrometrischen Zerfall von Dithiophosphinsären

Helmut Keck^a; Wilhelm Kuchen^a

^a Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I Universität Düsseldorf, Düsseldorf, West-Germany

To cite this Article Keck, Helmut and Kuchen, Wilhelm(1983) 'MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ORGANOPHOSPHORVERBINDUNGEN IV.¹ Über den massenspektrometrischen Zerfall von Dithiophosphinsären', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 14: 2, 225 – 228

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648308075944

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308075944>

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.

MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ORGANOPHOSPHORVERBINDUNGEN IV.¹ Über den massenspektrometrischen Zerfall von Dithiophosphinsäuren

HELMUT KECK und WILHELM KUCHEN

*Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I Universität Düsseldorf,
Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf (West-Germany)*

(Received August 12, 1982)

El-mass spectra (70 eV) of dithiophosphinic acids $R_2P(S)SH$ ($R: CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9, CH_2=CH, C_6H_5, p-CH_3OC_6H_4, p-CH_2=CHC_6H_4$) are reported and discussed. All spectra show abundant molecular ions, which decompose by α -fission under loss of SH^+ and formation of abundant ions $[R_2PS]^+$. Loss of R is not observed. In the case of the aliphatic compounds, however, increasing fragmentation of R occurs with growing chain length of these substituents. In this process fragment ions $[RPS_2H_2]^{+*}$ are formed in a first step after elimination of $(R-H)$ and H-migration. Thereupon olefin is eliminated again under formation of $[H_3PS_2]^{+*}$ (m/z 98). With the aromatic compounds the appearance of $[RSH]^{+*}$, resulting from migration of R from phosphorus to sulfur and elimination of RPS , should be mentioned. General fragmentation patterns, which are in accordance with B/E-linked scans, are given.

El-Massenspektren (70 eV) von Dithiophosphinsäuren $R_2P(S)SH$ ($R: CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9, CH_2=CH, C_6H_5, p-CH_3OC_6H_4, p-CH_2=CHC_6H_4$) werden vorgestellt und diskutiert. Alle Spektren zeigen intensive Molekülionen, die durch α -Spaltung unter Abgabe von SH^+ und Bildung intensiver Ionen $[R_2PS]^+$ zerfallen. Abspaltung von R wird nicht beobachtet. Im Falle der aliphatischen Verbindungen beobachtet man jedoch mit wachsendem R eine zunehmende Fragmentierung dieser Substituenten. Hierbei entstehen nach Eliminierung von $(R-H)$ und H-Wanderung zunächst Fragmentionen $[RPS_2H_2]^{+*}$, die unter erneuter Olefinabspaltung $[H_3PS_2]^{+*}$ (m/z 98) ergeben. Bemerkenswert am Zerfall der aromatisch substituierten Verbindungen ist das Auftreten von $[RSH]^{+*}$, das durch Substituentenwanderung vom Phosphor an den Schwefel und Eliminierung von RPS entsteht. Allgemeine Fragmentierungsschemata, erhärtet durch B/E-linked scans, werden angegeben.

EINLEITUNG

Phosphinsäuren $R_2P(X)YH$ ($R=$ Alkyl, Aryl; $X, Y=O, S, Se$) stellen eine recht variante reiche Verbindungsklasse chalkogenhaltiger Organophosphorverbindungen mit tetraedrischem Phosphor dar, die u.a. als Zwischenprodukte für die Synthese einer Vielzahl phosphororganischer Verbindungen dienen können.²

Massenspektrometrische Untersuchungen liegen bislang nur für eine Reihe von Dioxophosphinsäuren $R_2P(O)OH$ vor,^{3,4} nicht aber für die entsprechenden Dithiophosphinsäuren **1**,⁶ deren Anionen $R_2PS_2^-$ hervorragende Chelatkomplexbildner für eine Fülle von Dithiophosphinatkomplexen R_2PS_2Me/n ($Me=$ Metallion) sind.⁵

$R_2P(S)SH$
1

1	a	b	c	d	e	f	g	h
R	CH_3	C_2H_5	$n-C_3H_7$	$n-C_4H_9$	$CH_2=CH$	C_6H_5	$p-CH_3OC_6H_4$	$p-CH_2=CHC_6H_4$

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die isotopenkorrigierten Intensitäten ($\% \Sigma_{45}$) aller charakteristischen Ionen in den 70 eV-Spektren der Verbindungen **1** sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Alle Spektren zeigen ausgeprägte Molekülionen, die für **1a** und **1b** sogar den Basispeak darstellen. Von den beiden Möglichkeiten für $[M]^+$ zur α -Spaltung, nämlich der Bildung von Fragmentionen $[M-R]^+$ bzw. $[M-SH]^+$, ist letztere deutlich bevorzugt. (a) ist Basispeak in den Spektren der Säuren **1f**, **1g** und **1h**, die über aromatische Substituenten R verfügen. Die Abspaltung des Substituenten R führt bei den Verbindungen **1** generell nur zu Ionen mit ausgesprochen geringer Intensität.

Bei den aliphatisch substituierten Säuren **1b**-**1d** tritt die Bildung von (a) jedoch deutlich gegenüber einer Fragmentierung am Substituenten R in den Hintergrund. Hier werden als Primärfragmente von $[M]^+$ in erster Linie Umlagerungsprodukte unter Wasserstoffwanderung und Eliminierung des entsprechenden Olefins ($R-H$) beobachtet. Es resultieren intensive Ionen der Zusammensetzung $[RPS_2H_2]^+$ (b) (Basispeak in den Spektren von **1c** und **1d**). Die Ionen (b) zerfallen sodann weiter, zum einen unter Eliminierung von H_2S und Bildung von $[RPS]^+$ (d), zum anderen unter erneuter Substituentenfragmentierung ebenfalls durch Eliminierung von ($R-H$). Hierbei resultiert ein recht intensives Fragmention $[H_3PS_2]^+$ (e) (m/z 98), das charakteristisch für aliphatisch substituierte Dithiophosphinsäuren ist.

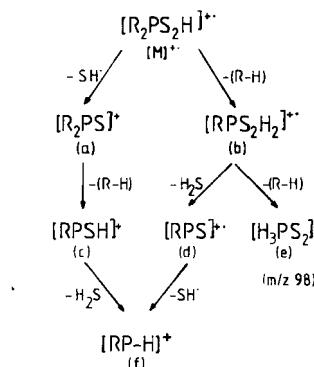
Die Fragmentionen (a) zerfallen bei **1b**-**1d** weiter unter Eliminierung von ($R-H$) und Bildung von Ionen $[RPSH]^+$ (c). Aus (c) wird in einem Folgeschritt H_2S freigesetzt, aus (d) SH abgespalten. Beide Fragmentierungen führen zu Ionen der Zusammensetzung $[RP-H]^+$ (f).

In Schema 1 ist der Zerfall von **1b**-**1d** zusammengefaßt. Obwohl bei der *n*-Propyl- und *n*-Butylverbindung **1c** bzw. **1d** γ -Wasserstoffatome vorhanden sind, finden bei ihrer Fragmentierung keine McLafferty-Umlagerungen statt, sondern es werden stets nur die vollständigen Ketten (C_3H_6 bzw. C_4H_8) eliminiert. Dieser Befund steht im Falle der *n*-Butylverbindung **1d** im Gegensatz zur Fragmentierung der analogen Dioxosäure *n*-Bu₂P(O)OH, bei der die durch einmalige bzw. zweimalige McLafferty-

TABELLE 1

Isotopenkorrigierte Intensitäten ($\% \Sigma_{45}$) charakteristischer Ionen in den 70 eV-Spektren von **1** (die Intensitäten für **1f** sind aus Gründen der Übersicht mit aufgeführt)

	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h
$[M]^+$	29.2	18.7	12.6	10.8	19.3	15.8	11.0	17.5
$[R_2PS]^+(a)$	26.8	7.0	1.6	1.3	12.4	27.4	31.8	28.3
$[RPS_2H_2]^+(b)$	—	14.4	17.0	20.8	0.7	—	0.7	—
$[RPSH]^+(c)$	1.9	7.2	3.0	0.8	5.6	2.1	3.7	3.1
$[RPS]^+(d)$	2.9	11.8	7.4	4.3	6.2	2.5	0.8	0.5
$[RPS-H]^+$	3.0	0.5	—	0.8	0.5	13.2	5.0	8.5
$[R_2P]^+(g)$	1.7	—	—	—	2.3	3.4	6.3	3.8
$[R_2P-2H]^+$	1.5	0.6	—	—	2.7	6.8	0.5	0.7
$[RP-H]^+(f)$	4.1	1.1	3.8	3.2	5.0	2.9	1.1	3.4
$[RSH]^+(h)$	—	—	—	—	0.8	2.4	4.3	10.9
$[H_3PS_2]^+(e)$	—	3.6	12.3	12.8	0.4	—	—	—
$[H_2PS_2]^+$	—	5.1	3.1	1.8	0.7	—	—	—
$[H_2PS]^+$	10.4	6.3	2.7	1.5	3.1	0.8	0.8	—
$[PS]^+$	8.0	10.1	5.0	3.8	22.2	8.0	4.5	7.7
$[R]^+$	—	—	10.1	9.8	—	3.4	0.7	—

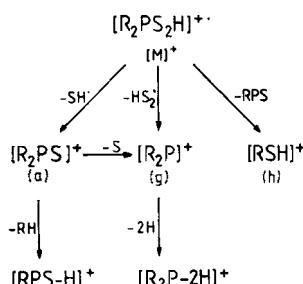


SCHEMA 1 Allgemeines Fragmentierungsschema für den massenspektrometrischen Zerfall der Säuren $R_2P(S)SH$ **1b-1d** ($R=C_2H_5$, $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$).

Umlagerung gebildeten Ionen $[CH_2C_4H_9PO_2H_2]^{+}$ (m/z 136) und $[C_2H_5PO_2H_2]^{+}$ (m/z 94) hervortreten.³ Ausserdem treten die Molekülionen in den Spektren der entsprechenden Phosphinsäuren $R_2P(O)OH$ nur mit geringer Intensität auf und eine α -Spaltung unter Abgabe von OH^- findet kaum statt. Basispeak in den Spektren der Ethyl- und *i*-Propylphosphinsäure ist ein Fragmention $[H_2PO_2]^{+}$ (m/z 65).³

Es ergibt sich somit eine klare Abhängigkeit der Fragmentierung von der Art des Chalkogens in den Phosphinsäuren $R_2P(X)YH$. Dies gilt auch für die Dithiophosphinsäuren mit aromatischen Substituenten (**1f-1h**), die naturgemäß eine etwas andere Fragmentierung zeigen. Neben der Bildung von (a) durch α -Spaltung führt hier der Verlust von HS_2 zu Ionen der Zusammensetzung $[R_2P]^{+}$ (g). Bemerkenswert ist jedoch das Auftreten von Fragmentionen $[RSH]^{+}$ (h), die durch Substituentenwanderung von P nach S und Eliminierung von RPS aus $[M]^{+}$ entstehen. (a) zerfällt bei diesen Verbindungen durch Eliminierung von RH zu $[RPS-H]^{+}$ und Abgabe von S zu (g). Bei **1f** ist die Intensität eines aus (g) durch Wasserstoffeliminierung entstandenen Ions $[R_2P-2H]^{+}$ deutlich höher als die von (g) selbst.⁶ Bei **1g** und **1h** sind diese durch Kondensation gebildeten Ionen jedoch nur in untergeordneter Intensität zu beobachten. Schema 2 zeigt den Zerfall der Verbindungen **1f-1h**.

In den Spektren der Dithiophosphinsäuren **1** dominieren schwefelhaltige Ionen. Dies entspricht auch unseren an anderen Thioorganophosphorverbindungen gemachten Beobachtungen.^{1,7,8} Auffällig in den Spektren, insbesondere der aliphatisch substituierten Verbindungen, ist das Auftreten einer Vielzahl von Fragmentionen mit ungerader Elektronenzahl, so in den Spektren von **1c** und **1d** die Peaks höchster



SCHEMA 2 Allgemeines Fragmentierungsschema für den massenspektrometrischen Zerfall der Säuren $R_2P(S)SH$ **1f-1h** ($R=C_6H_5$, $p-CH_3OC_6H_4$, $p-CH_2=CHC_6H_4$).

Masse und Intensität ($[M]^+$, $[RPS_2H_2]^+$, $[RPS]^+$, $[H_3PS_2]^+$). Vermutlich sind gerade Thioorganophosphorverbindungen ausgezeichnet in der Lage, radikalische Elektronenanordnungen zu stabilisieren.

Alle angegebenen Fragmentierungen sind durch die Bestimmung metastabiler Übergänge im ersten feldfreien Raum durch B/E-linked-scans gesichert.⁹ Die Elementarzusammensetzung der meisten Ionen wurde durch Massenfeinbestimmung ermittelt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Massenspektren wurden mit einem Gerät 311 A der Fa. Varian MAT, Bremen, unter folgenden Meßbedingungen aufgenommen: Ionisierungsenergie 70 eV; Emissionsstrom 60 μ A; Ionenquellentemperatur 200°C; Beschleunigungsspannung 3 kV. Die Probeneinführung erfolgte über das Direktverdampfungssystem.

Die Säuren wurden gemäß Literaturvorschriften synthetisiert.^{2,10} Zur Vermessung gelangten jedoch nicht die freien Säuren **1**, sondern ihre Ammoniumsalze $R_2P(S)NH_4$, die beim Einleiten von NH₃-Gas in benzolische Lösungen von **1** als farblose Kristalle erhalten wurden, da diese thermisch stabiler sind als die freien Säuren, welche leicht Anhydride bilden. Bereits bei gelindem Erwärmen bildet sich durch thermische Dissoziation die freie Säure **1**. Die Identität der Spektren, erhalten aus den freien Säuren einerseits und den Ammoniumsalzen andererseits, wurde sichergestellt durch Spektrenvergleich der Säure **1b** und ihres Ammoniumsalzes.

Metastabile Übergänge wurden durch "linked-scans" des magnetischen (B) und des elektrostatischen (E) Feldes mit konstantem Verhältnis B/E gemessen. Unter diesen Messbedingungen lassen sich alle "Tochterionen" für ein gegebenes Vorläuferion beobachten, welches im ersten feldfreien Raum zerfällt.⁹ Massenfeinbestimmungen wurden durch "peak-matching" gegen PFK bei einer Auflösung von 10 000 (10% Tal-Definition) durchgeführt.

DANK

Den Herren G. Liehr und R. Bürgel danken wir für die Durchführung der Messungen, dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

LITERATURVERZEICHNIS

1. 3. Mitteilung: H. Keck, W. Kuchen und H. F. Mahler, *Org. Mass Spectrom.*, **15**, 591 (1980).
2. G. M. Kosolapoff und L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. 6, Wiley Interscience, New York (1972).
3. P. Haake und P. S. Ossip, *Tetrahedron*, **24**, 565 (1968).
4. P. Haake, M. J. Frearson und C. E. Diebert, *J. Org. Chem.*, **34**, 788 (1969).
5. W. Kuchen und H. Hertel, *Angew. Chem.*, **81**, 127 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **8**, 89 (1969).
6. Bislang wurde lediglich über das Massenspektrum von **1f** berichtet: R. A. Spence, J. M. Swan und S. H. B. Wright, *Aust. J. Chem.*, **22**, 2359 (1969). Aus Gründen der Vollständigkeit wurde diese Verbindung mit in diese Untersuchung einbezogen.
7. H. Keck und W. Kuchen, *Org. Mass Spectrom.*, **14**, 149 (1979).
8. H. Keck und W. Kuchen, *Phosphorus and Sulfur*, **4**, 173 (1978).
9. D. S. Millington und J. A. Smith, *Org. Mass Spectrom.*, **12**, 264 (1977).
10. W. Kuchen und U. Braun, unveröffentlichte Ergebnisse.