

WILHELM KUCHEN, KAREL STROLENBERG und HANS BUCHWALD

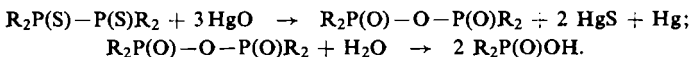
Zur Kenntnis der Organophosphorverbindungen, V¹⁾

Über Dialkylphosphinsäuren²⁾, Dialkylphosphinsäure-anhydride und deren Thioderivate

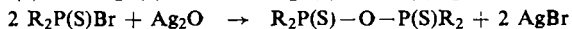
Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 10. Januar 1962)

Ein besonders bequemes Verfahren zur Darstellung von Dialkylphosphinsäuren ist die Umsetzung von Tetraalkyldiphosphindisulfiden mit HgO nach

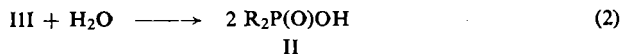
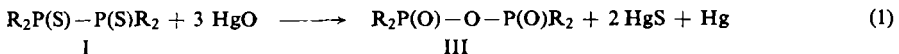


Die intermediär entstehenden Dialkylphosphinsäure-anhydride konnten beim Arbeiten unter peinlichstem Feuchtigkeitsausschluß isoliert, ihre Thioderivate nach $\text{R}_2\text{P(S)Br} + \text{R}_2\text{P(S)SNa} \rightarrow \text{R}_2\text{P(S)}-\text{S}-\text{P(S)}\text{R}_2 + \text{NaBr}$ bzw.



erhalten werden. Die Eigenschaften dieser Stoffe, insbesondere die Assoziation der Dialkylphosphinsäuren sowie deren Salzbildungsvermögen wurden untersucht. — Die Hydrolysegeschwindigkeit der Anhydride nimmt in folgender Reihenfolge: $\text{R}_2\text{P(O)}-\text{O}-\text{P(O)}\text{R}_2 \gg \text{R}_2\text{P(S)}-\text{S}-\text{P(S)}\text{R}_2 > \text{R}_2\text{P(S)}-\text{O}-\text{P(S)}\text{R}_2$, $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7 > \text{C}_2\text{H}_5$.

Wie bereits vorläufig mitgeteilt³⁾, entstehen bei der Umsetzung von Tetraalkyldiphosphindisulfiden (I) mit Quecksilberoxyd in Benzol bei Anwesenheit von Feuchtigkeit Dialkylphosphinsäuren (II) neben Quecksilbermetall und Quecksilbersulfid. Wir nahmen daher an, daß bei dieser Reaktion Dialkylphosphinsäure-anhydride (III) als Zwischenprodukt entstehen, die aber bereits durch Feuchtigkeitsspuren schnell in die entsprechenden Säuren übergeführt werden. Demgemäß formulierten wir die Umsetzung wie folgt:



Nach diesem sehr bequemen Verfahren gewannen wir eine Reihe von Dialkylphosphinsäuren (Alkyl = C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$) in ca. 70-proz. Ausbeute. Darüber hinaus konnten wir inzwischen im Falle der Äthyl- und Propylverbindung die als Zwischenprodukt postulierten Dialkylphosphinsäure-anhydride isolieren und damit den seinerzeit von uns angenommenen Reaktionsverlauf bestätigen.

¹⁾ IV. Mittel.: W. KUCHEN, H. BUCHWALD, K. STROLENBERG und J. METTEN, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

²⁾ In früheren Mitteilungen haben wir die Verbindungen $\text{R}_2\text{P(O)OH}$ als Dialkylphosphonsäuren (vgl. G. M. KOSOLAPOFF, Organophosphorus Compounds, Wiley & Sons, New York 1950) bezeichnet.

³⁾ W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Angew. Chem. 71, 162 [1959].

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN DER DIALKYLPHOSPHINSÄUREN

Mischungen von I und HgO verpuffen beim Erhitzen häufig explosionsartig. Eine heftige Reaktion findet manchmal auch beim Erwärmen der beiden Reaktionspartner in Gegenwart eines wasserhaltigen Lösungsmittels (Benzol, Dioxan) statt.

Bei der Darstellung größerer Mengen von Dialkylphosphinsäuren nach Gl. (1) und (2) empfiehlt es sich daher, das in feuchtem Benzol gelöste I allmählich zu einer erwärmten Suspension des HgO im gleichen Lösungsmittel zuzutropfen. Nach kurzem Kochen filtriert man vom entstandenen HgS und Hg ab. Aus dem eingedampften Filtrat lassen sich die reinen Dialkylphosphinsäuren sodann durch Destillation oder Kristallisation gewinnen.

Mit PbO an Stelle von HgO verläuft die Reaktion weniger glatt und nur bei längerem Kochen der Reaktionspartner in hochsiedendem Ligroin.

Besonders im Hinblick auf die sehr gute Wasserlöslichkeit der Säuren mit niederem Alkylrest erscheint uns die hier beschriebene Darstellungsmethode für Dialkylphosphinsäuren, nach der kürzlich auch unsymmetrische Phosphinsäuren hergestellt wurden⁴⁾, als von großem Vorteil gegenüber den bisher bekannten Verfahren⁵⁾.

Wie bereits G. M. KOSOLAPOFF und J. S. POWELL⁶⁾ durch kryoskopische Bestimmung der Molekulargewichte von Dibutylphosphinsäure sowie verschiedener Diarylphosphinsäuren in Naphthalin zeigten, sind diese Verbindungen assoziiert. Auch die analogen Dialkoxyverbindungen (RO)₂P(O)OH sind, sowohl in Benzol als auch in Naphthalin, über Wasserstoffbrückenbindungen, ähnlich wie die Monocarbonsäuren, dimerisiert. In Essigsäure liegen sie hingegen als Monomere vor⁷⁾.

Über die von uns ermittelten Molekulargewichte der Dialkylphosphinsäuren gibt die folgende Tabelle Aufschluß.

Mol.-Gewichte (kryoskop. in Benzol) von Dialkylphosphinsäuren R₂P(O)OH

R	c [Mol/l] *)	Benzol	Wasser	Assoziationsgrad
C ₂ H ₅ (121.1) **)	0.087	293		2.4
	0.126	294		2.4
	0.093		105	
n-C ₃ H ₇ (150.2)	0.060	390		2.6
	0.104	395		2.6
	0.090		125	
n-C ₄ H ₉ (178.2)	0.056	419		2.3
	0.082	436		2.4
	0.056		154	
n-C ₅ H ₁₁ (206.0)	0.042	478		2.3
	0.074	502		2.4
	0.111	500	— †)	2.4

*) bezogen auf das einfache Formelgewicht.

***) berechnetes Mol.-Gew. des Monomeren. †) nur sehr wenig löslich in Wasser.

Es zeigt sich also, daß die Dialkylphosphinsäuren in Benzol innerhalb des von uns beobachteten Konzentrationsbereiches einen Assoziationsgrad von ca. 2.4 aufweisen, während sie in wäßriger Lösung monomer vorliegen. Einen Hinweis auf das Vor-

⁴⁾ L. MAYER, Chem. Ber. 94, 3051 [1961].

⁵⁾ Eine Übersicht hierzu geben P. J. CHRISTEN, L. M. VAN DER LINDE und F. N. HOOGE in Recueil Trav. chim. Pays-Bas 78, 161 [1959].

⁶⁾ J. chem. Soc. [London] 1950, 3535.

⁷⁾ D. F. PEPPARD, J. R. FERRARO und G. W. WATSON, J. inorg. nucl. Chem. 7, 231 [1958].

liegen von starken Wasserstoffbrückenbindungen in diesen Stoffen ergibt auch ihr IR-Spektrum. Sämtliche oben aufgeführten Säuren zeigen bei 2500–2700/cm die für die P–OH-Valenzschwingung^{7,8)} charakteristische breite und flache Absorptionsbande, in einem Bereich also, in dem auch die OH-Valenzschwingung der ebenfalls über starke Wasserstoffbrückenbindungen assoziierten Monocarbonsäuren liegt. In den Salzen der Dialkylphosphinsäuren tritt diese Absorption demgemäß nicht auf. Darüber hinaus zeigt die Diäthylphosphinsäure (sie wurde als Flüssigkeitsfilm untersucht, die anderen Säuren hingegen als KBr-Preßlinge) erwartungsgemäß auch bei 3600–3200/cm, also im Bereich der freien, bzw. nur schwach assoziierten OH-Gruppe, keinerlei Absorption.

Die Befähigung der Dialkylphosphinsäuren zur Bildung schwer löslicher Salze wurde am Beispiel der Dipropylphosphinsäure untersucht. Diese bildet, wie sich zeigte, in wäßriger Lösung mit einer Reihe von Metallionen (z. B. Fe³⁺, Ce³⁺, La³⁺, Th⁴⁺, UO₂²⁺) schwer lösliche Verbindungen von ausgesprochenem Salzcharakter. Eine ausgeprägte Tendenz zur Innerkomplexbildung, wie sie bei den analogen Dialkyldithiophosphinsäuren R₂P(S)SH⁹⁾ besteht, ist bei ihnen also nicht vorhanden. Interessant ist, daß die beiden Salze Me[(C₃H₇)₂P(O)O]₃ (Me = Ce, La) in der Hitze wesentlich schwerer wasserlöslich sind, als in der Kälte. Das entsprechende Salz ZrO[(C₃H₇)₂P(O)O]₂ bildet mit Wasser nach einiger Zeit ein durchsichtiges Gel.

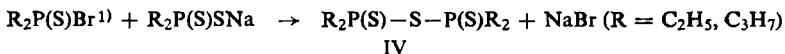
Ein in vielen organischen Lösungsmitteln lösliches tiefblaues Co-Salz, Co[(C₃H₇)₂P(O)O]₂, wurde aus CoCO₃ und der freien Säure in heißem Ligroin erhalten. Durch kurzes Ausschütteln mit Wasser wird die intensiv gefärbte organische Phase jedoch sofort entfärbt.

DIALKYLPHOSPHINSÄURE-ANHYDRIDE

Führt man die Umsetzung zwischen I und HgO in Xylol unter peinlichstem Ausschluß von Feuchtigkeit durch, so werden statt der Dialkylphosphinsäuren deren destillierbare Anhydride III erhalten. Auf diesem Wege gelang die Darstellung der Verbindungen R₂P(O)–O–P(O)R₂ (R = C₂H₅, C₃H₇), die bereits von G. M. KOSOLAPOFF und R. M. WATSON¹⁰⁾ nach R₂P(O)OR + R₂P(O)Cl → III + RCl hergestellt wurden. Die Äthylverbindung ist ein farbloses Öl, die Propylverbindung eine farblose kristalline Substanz, die bei 28–30° schmilzt. Das IR-Spektrum beider Substanzen zeigte eine besonders breite und starke Absorptionsbande zwischen 900–950/cm, in einem Bereich also, in dem die Lage der P–O–P-Valenzschwingung vermutet wird¹¹⁾.

THIODERIVATE DER DIALKYLPHOSPHINSÄURE-ANHYDRIDE

Nachdem es uns vor einiger Zeit gelungen war, die Na-Salze von Dialkyldithiophosphinsäuren, R₂P(S)SNa, auf einfache Weise herzustellen^{9,12)}, lag es nahe, die Darstellung der den Dialkylphosphinsäure-anhydriden analogen Thioverbindungen IV nach



⁸⁾ L. J. BELLAMY und L. BEECHER, J. chem. Soc. [London] 1952, 475.

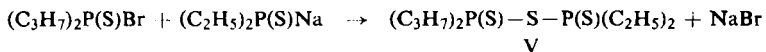
⁹⁾ W. KUCHEN und J. METTEN, Angew. Chem. 72, 584 [1960].

¹⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. 73, 5466 [1951].

¹¹⁾ vgl. L. J. BELLAMY, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, Steinkopff, Darmstadt 1955, S. 241.

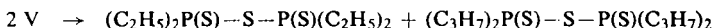
¹²⁾ Eine ausführliche Mitteilung über diese Verbindungen und die aus ihnen hergestellten Dialkyldithiophosphinsäuren, R₂P(S)SH, erscheint in Kürze.

zu versuchen. Es zeigte sich, daß durch Umsetzung der beiden Ausgangsstoffe in absol. Dioxan die Verbindungen IV bequem erhältlich sind. Es sind farblose, kristalline Stoffe, die man als gemischte Anhydride der Dialkyldithiophosphinsäuren $R_2P(S)SH$ und der entsprechenden Thiophosphinsäuren $R_2P(S)OH$ auffassen kann. Unsymmetrische Verbindungen des Typs $R_2P(S)-S-P(S)R'_2$ sind offenbar wenig beständig. Unser Versuch, nach



die unsymmetrische Verbindung V herzustellen, führte zu einem zwischen $175-177^\circ$ (0.4 Torr) siedenden Öl der Zusammensetzung V, das jedoch bei erneuter Fraktionierung nahezu kontinuierlich zwischen $149-185^\circ$ (1 Torr) überging.

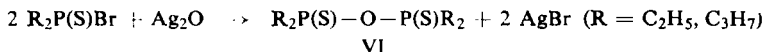
Das IR-Spektrum des fast farblosen Öls (Sdp._{0.4} $175-177^\circ$) zeigte u. a. eine ausgeprägte Absorptionsbande bei $940/cm$, die weder in den Spektren der beiden Verbindungen IV ($R = C_2H_5, C_3H_7$) noch im Spektrum eines Gemisches der beiden letzten Stoffe auftritt. Bei diesem Öl handelt es sich demnach wohl kaum um ein äquimolares Gemisch der beiden Verbindungen IV, entstanden durch Dismutation von primär gebildetem V. Wir nehmen vielmehr an, daß diese Substanz tatsächlich die unsymmetrische Verbindung V ist, die jedoch relativ unbeständig ist und bei wiederholter Destillation leicht nach



in die beiden symmetrischen Stoffe IV dismutiert. Ein ähnliches Verhalten wurde bei der ebenfalls unsymmetrischen analogen Verbindung $(CH_3)_2P(O)-O-P(O)(C_4H_9)_2$ ¹⁰ beobachtet.

Es sei noch erwähnt, daß uns die Spaltung der P-P-Bindung in I durch Schwefel gemäß $I + S \rightarrow IV$, selbst bei $150-200^\circ$, nicht gelang.

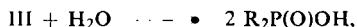
Weitere Thioderivate von III, nämlich Anhydride der Dialkylthiophosphinsäuren (VI), wurden nach



erhalten. Die Umsetzung verläuft in Benzol unter trockenem Stickstoff glatt. Die Äthylverbindung bildet farblose Nadeln, die Propylverbindung ist ein farbloses Öl. Das IR-Spektrum beider Verbindungen zeigt eine breite und starke Absorptionsbande mit einem Maximum bei $910/cm$, die wir der P-O-P-Valenzschwingung zuordnen.

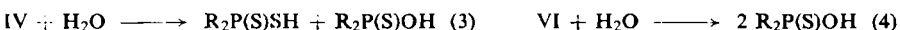
UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE HYDROLYSE DER DIALKYLPHOSPHINSÄURE-ANHYDRIDE UND IHRER THIODERIVATE

Die Verbindungen $R_2P(O)-O-P(O)R_2$ (III) hydrolysieren bei Berührung mit Feuchtigkeit momentan. In Wasser lösen sie sich sofort unter vollständiger Hydrolyse nach

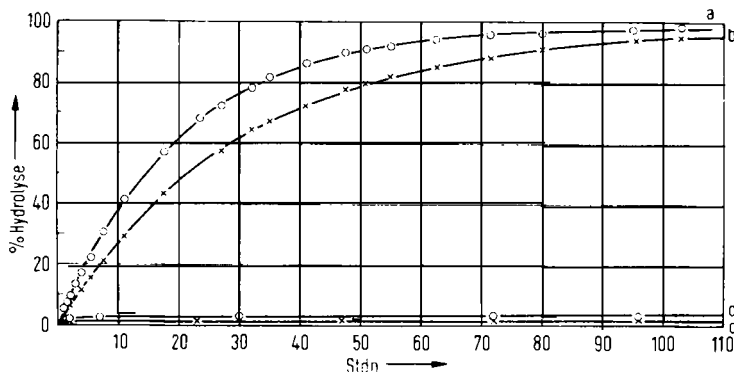


wie sich durch Titration der entstandenen Dialkylphosphinsäuren zeigen ließ.

Die entsprechenden Verbindungen $R_2P(S)-S-P(S)R_2$ (IV) und $R_2P(S)-O-P(S)R_2$ (VI) werden von Wasser kaum benetzt. Dementsprechend werden sie selbst beim Kochen mit wäßrigem Alkali oder wäßrigen Säuren nur sehr langsam gemäß

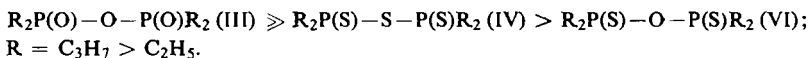


hydrolysiert. In einem Dioxan/Wasser-Gemisch (65 : 35 Vol.-%, 0.145*n* an NaOH) lösen sie sich jedoch sofort unter vollständiger Hydrolyse. In einem neutralen Dioxan/Wasser-Gemisch hingegen verläuft die Hydrolyse von IV und VI bei Raumtemperatur mit bequem meßbarer Geschwindigkeit. Die Meß-Ergebnisse zeigt die Abbildung.



Hydrolyse von $(C_3H_7)_2P(S)-S-P(S)(C_3H_7)_2$ (a), $(C_2H_5)_2P(S)-S-P(S)(C_2H_5)_2$ (b), $(C_3H_7)_2P(S)-O-P(S)(C_3H_7)_2$ (c) und $(C_2H_5)_2P(S)-O-P(S)(C_2H_5)_2$ (d) in Dioxan/Wasser (70 : 30 Vol.-%) bei Raumtemperatur

Die Verbindungen IV hydrolysieren demnach wesentlich schneller als die Verbindungen VI. Außerdem ist die Hydrolysegeschwindigkeit der Propylverbindungen in beiden Gruppen etwas größer als die der Äthylverbindungen. Berücksichtigt man weiterhin die offenbar sehr viel leichtere Hydrolysierbarkeit der Verbindungen III, so kommt man hinsichtlich der Hydrolysegeschwindigkeit zu der Reihenfolge:



Auffallend ist vor allem die im Vergleich mit III und IV bemerkenswerte Hydrolysebeständigkeit von VI. Einen der Gründe hierfür darf man wohl in der Abschirmung der P—O—P- bzw. P—S—P-Bindung durch die P=S-Gruppe sehen, die bei den Verbindungen VI infolge des kleineren Brückenatoms noch wirksamer ist als in den Verbindungen IV.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie dem FONDS DER CHEMIE für die Unterstützung dieser Arbeit durch Gewährung einer Sachbeihilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Dialkylphosphinsäuren

a) *Diäthylphosphinsäure*, $(C_2H_5)_2P(O)OH$ ¹³⁾: In einem mit Tropftrichter, Rückflußkühler und KPG-Rührer versehenen Dreihalskolben erwärmt man eine Suspension von 35 g (0.162 Mol) HgO in 25 ccm feuchtem Benzol auf dem Wasserbad und versetzt sie tropfenweise mit einer Lösung von 9.7 g (0.0405 Mol) *Tetraäthylthiodiphosphindisulfid* in 50 ccm Benzol. Nach beendeter Zugabe erhitzt man noch 1.5 Stdn. unter Rückfluß, filtriert und dampft das Filtrat ein. Das zurückbleibende Öl wird i. Vak. fraktioniert. Ausb. ca. 76% d. Th. Farbloses Öl,

¹³⁾ A. W. HOFMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 5, 100 [1872].

Schmp. 19°, Sdp.₄ 158°, Sdp._{2,5} 144°. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Benzol, Äthanol, wenig löslich in Ligroin.

$C_4H_{11}O_2P$ (122.1) Ber. P 25.37 Gef. P 25.30

0.2052 g Subst. verbrauchten 16.7 ccm 0.1 *n* NaOH (ber. 16.7 ccm)

b) *Dipropylphosphinsäure*, $(C_3H_7)_2P(O)OH$ ¹⁴, wird analog 1.a) dargestellt. Der aus dem Filtrat erhaltene Rückstand wird in Ligroin (90–100°) gelöst und die Lösung mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt. Ausb. 72% d. Th. Farblose Kristalle, Schmp. 59.5°, leicht löslich in Wasser, Äthanol und Benzol.

$C_6H_{15}O_2P$ (150.2) Ber. P 20.63 Gef. P 20.62

0.3960 g Subst. verbrauchten 26.0 ccm 0.1 *n* NaOH (ber. 26.4 ccm)

c) *Dibutylphosphinsäure*, $(C_4H_9)_2P(O)OH$ ¹⁵, wird analog 1.b) erhalten. Ausbeute 71.5% d. Th. Farblose Kristalle, Schmp. 70.5°, löslich in Wasser und in organ. Lösungsmitteln.

$C_8H_{19}O_2P$ (178.2) Ber. P 17.38 Gef. P 17.37

0.1262 g Subst. verbrauchten 7.00 ccm 0.1 *n* NaOH (ber. 7.08 ccm)

d) *Diamylphosphinsäure*, $(C_5H_{11})_2P(O)OH$, wird analog 1.b) unter Verwendung von *Tetraamylidiphosphindisulfid*¹⁾ erhalten. 71% Ausb. an farblosen Kristallen, Schmp. 69°, weniger gut löslich in Wasser.

$C_{10}H_{23}O_2P$ (206.2) Ber. P 15.01 Gef. P 14.92

0.1382 g Subst. verbrauchten 6.75 ccm 0.1 *n* NaOH (ber. 6.70 ccm)

2. Salze der Dipropylphosphinsäure

a) $Fe[(C_3H_7)_2P(O)O]_3$: Einer heißen Lösung von 2.25 g (0.015 Mol) *Dipropylphosphinsäure* in 100 ccm Wasser läßt man unter Rühren 1.35 g (0.005 Mol) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, gelöst in 25 ccm Wasser, zutropfen. Der fast farblose Niederschlag wird mit heißem Wasser gewaschen und i. Vak. über P_2O_5 getrocknet. Ausb. quantitativ. Die Substanz ist praktisch unlöslich in Wasser und in organ. Lösungsmitteln. Unterhalb von 250° findet weder Schmelzen noch Zersetzung statt.

$FeC_{18}H_{42}O_6P_3$ (503.3) Ber. Fe 11.07 P 18.46 Gef. Fe 11.22 P 18.53

Die folgenden Salze werden analog, b–e mit quantitativer, f mit 46- und g mit 27-proz. Ausbeute erhalten.

b) $Sn[(C_3H_7)_2P(O)O]_4$ aus $SnCl_4 \cdot 4H_2O$. Farblos, unlöslich.

$SnC_{24}H_{56}O_8P_4$ (717.3) Ber. P 17.32 Gef. P 17.15

c) $ZrO[(C_3H_7)_2P(O)O]_2$ aus $ZrOCl_2$. Bei der Fällung entsteht eine viskose, flüssige Masse, die beim Abkühlen gelartig erstarrt. Durch Trocknen des Gels über P_2O_5 i. Vak. erhält man das Salz als feinkristallines farbloses Pulver.

$ZrC_{12}H_{28}O_5P_2$ (405.5) Ber. P 15.28 Gef. P 15.10

d) $UO_2[(C_3H_7)_2P(O)O]_2$ aus $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$. Zartgelb, unlöslich.

$(UO_2)C_{12}H_{28}O_4P_2$ (568.2) Ber. P 10.90 Gef. P 10.92

e) $Th[(C_3H_7)_2P(O)O]_4$ aus $Th(NO_3)_4 \cdot 12H_2O$. Farblos, unlöslich.

$ThC_{24}H_{56}O_8P_4$ (828.7) Ber. P 14.95 Gef. P 14.72

f) $Ce[(C_3H_7)_2P(O)O]_3$ aus $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Farblos, etwas löslich in Wasser.

$C_{18}H_{42}O_6P_3Ce$ (587.6) Ber. P 15.81 Gef. P 15.84

¹⁴) A. W. HOFMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 292 [1873].

¹⁵) J. METTEN, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Aachen 1960.

g) $\text{La}[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]_3$ aus $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Farblos, in heißem Wasser wesentlich schwerer löslich als in der Kälte.

$\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{P}_3\text{La}$ (586.4) Ber. P 15.85 Gef. P 15.75

h) $\text{Co}[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]_2$: 1.2 g CoCO_3 und 3 g *Dipropylphosphinsäure* werden in 75 ccm absol. Benzol 3 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Die intensiv blaue Lösung wird heiß filtriert und das Filtrat eingengt. Bei 0° fällt ein tiefblauer Niederschlag, der aus Isopropylalkohol umkristallisiert wird. Ausb. 86.8% d. Th. Die Substanz ist mit tiefblauer Farbe (λ_{max} 633 m μ) in vielen organischen Lösungsmitteln löslich.

$\text{CoC}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{P}_2$ (357.2) Ber. Co 16.50 P 17.34 Gef. Co 16.48 P 17.13

3. Dialkylphosphinsäure-anhydride

Bei den unter 3. beschriebenen Versuchen wurde Feuchtigkeit sorgfältigst ausgeschlossen und das HgO vor der Verwendung über P_2O_5 i. Vak. getrocknet. Alle Operationen wurden unter trockenem Stickstoff durchgeführt.

a) *Diäthylphosphinsäure-anhydrid*¹⁰⁾, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$: 7.26 g (0.03 Mol) *Tetraäthylidiphosphindisulfid* und 19.5 g (0.09 Mol) HgO erwärmt man in 100 ccm absol. Xylol unter Rühren 2 Stdn. unter Rückfluß, filtriert dann durch eine G3-Fritte, dampft das Filtrat ein und fraktioniert. Ausb. ca. 72% d. Th. Farbloses Öl, Sdp._{0.5} 124–125°, das durch Feuchtigkeit sofort hydrolysiert wird.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_3\text{P}_2$ (226.2) Ber. P 27.39 Gef. P 27.21

b) *Dipropylphosphinsäure-anhydrid*, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{P}(\text{O})-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ ¹⁰⁾, wird analog 3. a) dargestellt. Ausb. 74%. Farblose Kristalle, Schmp. 28–30° (Lit.¹⁰⁾: 28–30°), Sdp._{0.5} 133–134°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{P}_2$ (282.3) Ber. P 21.94 Gef. P 21.94

Löst man das Anhydrid in Wasser, dampft die Lösung ein und trocknet den Rückstand i. Vak. über P_2O_5 , so erhält man *Dipropylphosphinsäure* vom Schmp. und Misch-Schmp. 59°.

4. Thioderivate der Dialkylphosphinsäure-anhydride

a) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})-\text{S}-\text{P}(\text{S})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$: 21 g (0.104 Mol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{SNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^{9,12)} entwässert man durch Erwärmen i. Vak. bei ca. 120° und erhitzt dann mit 20.5 g (0.102 Mol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{Br}$ ^{1,3)} und 50 ccm absol. Dioxan unter Rühren während 2 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Erkalten wird auf einem Büchnertrichter vom NaBr abgesaugt, das Dioxan im Wasserstrahlvak. abgedampft und das zurückbleibende gelbliche Öl fraktioniert. Die zwischen 185–195°/3 Torr übergangende Fraktion löst man in möglichst wenig Ligroin (30–50°) und kühlt die Lösung unter gelegentlichem Schütteln in einer Eis-Kochsalzmischung ab. Es scheiden sich farblose Nadeln ab, die schnell abgesaugt und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 73% d. Th. Farblose Nadeln, Schmp. 51°, Sdp._{0.5} 173–176°. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in organ. Lösungsmitteln einschließlich Ligroin.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{P}_2\text{S}_3$ (274.4) Ber. P 22.59 S 35.03

Gef. P 22.54 S 35.01 Mol.-Gew. 276, 277¹⁶⁾

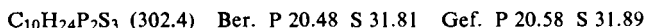
b) $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{P}(\text{S})-\text{S}-\text{P}(\text{S})(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ wird analog 4. a) aus 17.3 g (0.07 Mol) $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{P}(\text{S})\text{SNa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^{9,12)} und 15 g (0.67 Mol) $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{P}(\text{S})\text{Br}$ ^{1,3)} in 100 ccm absol. Dioxan erhalten. Das wasserhaltige Salz muß vorher durch Erwärmen auf 180° i. Vak. entwässert werden. Die bei der Destillation des Reaktionsproduktes zwischen 185–195° (1 Torr) erhaltene Fraktion wird aus Ligroin (30–50°) umkristallisiert. Ausb. 65% d. Th. Farblose, schuppenförmige Kristalle, Schmp. 47.5°, Sdp._{0.7} 193.5–195°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organ. Lösungsmitteln.

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{S}_3$ (330.5) Ber. P 18.74 S 29.11

Gef. P 18.60 S 29.22 Mol.-Gew. 329, 321¹⁶⁾

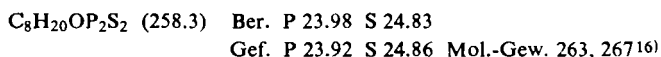
¹⁶⁾ Kryoskop. in Benzol.

c) *Versuch zur Darstellung von $(C_3H_7)_2P(S)-S-P(S)(C_2H_5)_2$* : 3.05 g (0.017 Mol) wasserfreies $(C_2H_5)_2P(S)SNa$ und 3.95 g (0.017 Mol) $(C_3H_7)_2P(S)Br$ werden 1 Stde. in 50 ccm absol. Xylol unter Rückfluß erwärmt. Nach der Filtration wird das Xylol abdestilliert und das zurückbleibende Öl fraktioniert. Die zwischen 175–177°/0.4 Torr übergehende fast farblose Fraktion (4 g = 77% d. Th.) entspricht in ihrer analytischen Zusammensetzung der gesuchten unsymmetrischen Verbindung:

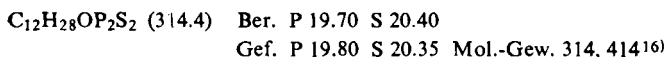


Bei erneuter Destillation i. Vak. siedet diese Fraktion jedoch kontinuierlich zwischen 149–185° (1 Torr). Ähnliche Resultate erhält man bei Verwendung von wasserfreiem Dioxan als Lösungsmittel.

d) $(C_2H_5)_2P(S)-O-P(S)(C_2H_5)_2$: In einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter tropft man unter trockenem Stickstoff eine Lösung von 20.1 g (0.1 Mol) $(C_2H_5)_2P(S)Br$ in 25 ccm absol. Benzol allmählich zu einer Suspension von 11.6 g (0.05 Mol) Ag_2O (getrocknet i. Vak. über P_2O_5) in 25 ccm absol. Benzol. Hierbei tritt unter lebhafter Erwärmung Umsetzung ein. Nach beendeter Zugabe erwärmt man noch 1 Stde. zum Rückfluß, filtriert, destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab und fraktioniert das zurückbleibende schwach gelbe Öl. Ausb. 81.4% d. Th. Fast farbloses Öl, Sdp._{0.4} 146.5–147.5°, das bei Raumtemperatur allmählich kristallisiert. Durch Lösen des Öls in wenig Ligroin (30–50°) und Abkühlen der Lösung in einer Eis-Kochsalzmischung wird die Substanz in farblosen Nadeln erhalten. Schmp. 42.5°. Leicht löslich in organ. Lösungsmitteln, nicht merklich löslich in Wasser.



e) $(C_3H_7)_2P(S)-O-P(S)(C_3H_7)_2$ wird analog 4. d) aus 6.96 g (0.03 Mol) Ag_2O und 13.74 g (0.06 Mol) $(C_3H_7)_2P(S)Br$ erhalten. Ausb. 85% d. Th. Blaßgelbes Öl, Sdp._{0.3} 141–142°, n_D^{20} 1.5244. Leicht löslich in organ. Lösungsmitteln.



5. Untersuchung der Hydrolysegeschwindigkeit der Dialkylphosphinsäure-anhydride und ihrer Thioderivate

a) Eine Probe $(C_3H_7)_2P(O)-O-P(O)(C_3H_7)_2$, Schmp. 28–30°, wurde der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt. Die farblosen Kristalle zerflossen momentan zu einem Öl, das bereits nach wenigen Minuten wiederum kristallin erstarrte. Das krist. Produkt wurde durch Schmp. und Misch-Schmp. als Dipropylphosphinsäure identifiziert.

b) 0.5450 g $(C_2H_5)_2P(S)-S-(P)(SC_2H_5)_2$ wurden in 50 ccm Dioxan/Wasser (65 : 35 Vol.-%, 0.1454 *n* an NaOH) bei Raumtemperatur gelöst und die nicht verbrauchte Lauge ca. 3 Min. nach Zugabe des Lösungsmittels mit 0.1 *n* HCl zurücktitriert. 0.5450 g Subst. verbrauchten hierbei 158.2 mg NaOH (ber. gemäß Gl. (3): 158.9 mg NaOH).

c) Unter analogen Bedingungen verbrauchten 525.10 mg $(C_2H_5)_2P(S)-O-P(S)(C_2H_5)_2$ 162.4 mg NaOH. Berechneter Verbrauch gemäß Gl. (4): 162.6 mg NaOH.

d) Zur Ermittlung der Hydrolysegeschwindigkeit der Verbindungen *IV* und *VI* (s. Abbild.) wurden jeweils 0.1 Mol der betreffenden Verbindungen in 250 ccm Dioxan/Wasser (70 : 30 Vol.-%) gelöst. Aus diesen, bei Raumtemperatur aufbewahrten, Lösungen wurden in bestimmten Zeitabständen jeweils 25 ccm entnommen und in diesem Volumen die gemäß Gl. (3) bzw. (4) entstandene Säure mit 0.01, 0.05 oder 0.1 *n* NaOH titriert. Aus der so ermittelten Säuremenge wurde dann der prozentuale Anteil des hydrolysierten Ausgangsproduktes berechnet.