

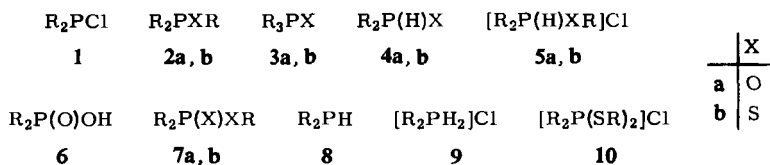
Fritz Seel und Klaus-Dieter Velleman

Umsetzungen von Dimethylchlorphosphin mit Methylalkohol, Methylmercaptan und deren Natriumsalzen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken
(Eingegangen am 12. Juli 1971)

Dimethylchlorphosphin (**1**) reagiert mit Natriummethylat und Natriummethylmercaptid glatt zum Methoxyphosphin R_2POR (**2a**) bzw. Methylmercaptophosphin R_2PSR (**2b**) ($R=CH_3$). **2a** lagert sich in reinem Zustande langsam, bei Gegenwart von Methylchlorid oder -jodid rasch in das Phosphinoxid R_3PO (**3a**) um. **2b** ergibt mit Methyljodid das sehr stabile Phosphoniumsalz $[R_3PSR]J$, das sich erst beim Schmelzen bei 170° in das Phosphin-sulfid R_3PS (**3b**) zersetzt. **2a** und **2b** werden zu Dimethylphosphinoxid, $R_2P(H)O$ (**4a**), hydrolysiert.

Aus **1** und Methanol bildet sich zunächst das Phosphoniumchlorid $[R_2P(H)OR]Cl$ (**5a**), das sich bereits oberhalb -10° in **4a** und Methylchlorid spaltet. Durch eine irreversible Umsetzung von **4a** mit **5a** (bzw. **1**) entstehen außerdem die Phosphinsäure $R_2P(O)OH$ (**6**) und ihr Methylester (**7a**) sowie das Phosphin R_2PH (**8**) und das Phosphoniumchlorid $[R_2PH_2]Cl$ (**9**). Offensichtlich ergibt **1** mit Methylmercaptan ebenfalls zunächst ein Phosphoniumsalz, $[R_2P(H)SR]Cl$ (**5b**). Dieses disproportioniert in die Phosphoniumverbindungen **9** und $[R_2P(SR)_2]Cl$ (**10**). Das Bis-methylmercapto-phosphoniumchlorid **10** läßt sich bei 120° leicht in den Methylester der Dithiophosphinsäure $R_2P(S)SR$ (**7b**) und Methylchlorid spalten. Die neu dargestellten Verbindungen wurden durch die Daten ihrer Zustandsänderungen und spektroskopisch charakterisiert.



Reactions of Dimethylchlorophosphine with Methanol, Methanethiol, and Their Sodium Salts

Dimethylchlorophosphine (**1**) and sodium methoxide or methylthiolate readily react to yield dimethyl(methoxy)phosphine (**2a**) or dimethyl(methylthio)phosphine (**2b**). **2a** rearranges slowly in a pure state, and fast in the presence of methyl chloride or iodide to give trimethylphosphine oxide (**3a**). Methyl iodide and **2b** afford a very stable phosphonium salt, which only decomposes on melting at 170° to yield trimethylphosphine sulfide (**3b**). Dimethylphosphine oxide (**4a**) is formed by hydrolysis of **2a** and **2b**.

1 and methanol first afford dimethyl(methoxy)phosphonium chloride (**5a**), which decomposes already above -10° to give **4a** and methyl chloride. Moreover dimethyl phosphinic acid (**6**) and its methyl ester (**7a**), as well as dimethylphosphine (**8**) and dimethylphosphonium chloride (**9**) are produced in an irreversible reaction. It seems very likely that **1** and mercaptane first afford a phosphonium salt **5b** which corresponds to **5a**. But this compound decomposes readily to yield **9** and dimethyl(bismethylthio)phosphonium chloride (**10**). By the facile

cleavage of methyl chloride from **10** at 120° the methyl ester of dimethyldithiophosphinic acid (**7b**) has been obtained. The new compounds have been characterized by the data of their vaporization, melting points, and spectroscopic properties.

Dimethylhalogenphosphine sind infolge der Blockierung zweier Valenzen durch reaktionsträge Methylgruppen besonders geeignete Objekte für das Studium der Besonderheiten des „dreiwertigen“ Phosphors, der durch die zweifache Methylsubstitution gewissermaßen künstlich einwertig gemacht wird. Es wurde der Verlauf der Umsetzungen von Dimethylchlorphosphin, $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$ (**1**), mit Methanol und Methylmercaptan sowie Natriummethylat und Natriummethylmercaptid zunächst mit NMR- und massenspektroskopischer Indizierung und hierauf präparativ-chemisch untersucht.

Es ist überraschend, daß derartig grundlegende Modellreaktionen der organischen Phosphorchemie nicht bereits früher untersucht worden sind. Vor Beginn dieser Arbeit war lediglich über entsprechende Umsetzungen des Bis(trifluormethyl)chlorphosphins^{1,2)} berichtet worden, während derselben erschien eine Abhandlung über vergleichbare Reaktionen des Methyl(trifluormethyl)chlorphosphins³⁾. Die nunmehr insgesamt vorliegenden Resultate demonstrieren sehr eindrucksvoll die drastischen Veränderungen, die in der Phosphorchemie beim Ersatz von Methyl- durch Trifluormethylgruppen sowie OCH_3 - durch SCH_3 -Gruppen zu beobachten sind.

Umsetzung von **1** mit Natriummethylat und Natriummethylmercaptid

Nachdem bereits die ersten orientierenden Untersuchungen ergeben hatten, daß Methanol und Mercaptane mit **1** sehr kompliziert reagieren, wurden zunächst Umsetzungen mit den Natriumverbindungen CH_3ONa und CH_3SNa untersucht. Die beiden Reaktionen verliefen auch ohne Lösungsmittel bereits bei Normaltemperatur so eindeutig und quantitativ wie Ionenreaktionen. Das Halogen des Phosphins wurde durch die Gruppen OCH_3 und SCH_3 unter Bildung von **2a** und **2b** ersetzt. Die physikalischen Eigenschaften der auf diese Weise erhaltenen Verbindungen, ihre NMR-

Tab. 1. Physikalische Daten von Methoxy- und Methylmercaptophosphinen,
R = CH_3 und $\text{R}_f = \text{CF}_3$

Verbindung	Schmp.	Sdp.	p_{25}° Torr	Verdampfungs- Enthalpie cal/Mol	Entropie cal/Mol· Grad
R_2POR (2a)	-101°	56.7°	288.7	6003	18.2
RR_fPOR ³⁾		60.6°	195.0	4838	20.7
$(\text{R}_f)_2\text{POR}$ ⁴⁾	-78.5°	55.4°	387.6	7931	21.1
R_2PSR (2b)	-68°	117.9°	20.7	8960	22.9
RR_fPSR ³⁾		107.3°	32.6	8141	21.4
$(\text{R}_f)_2\text{PSR}$ ²⁾	-58°	92.0°	58.3	7740	21.2

1) R. G. Cavell und H. J. Emeléus, J. chem. Soc. [London] **1964**, 5825.

2) A. B. Burg und K. Gosling, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2113 (1965).

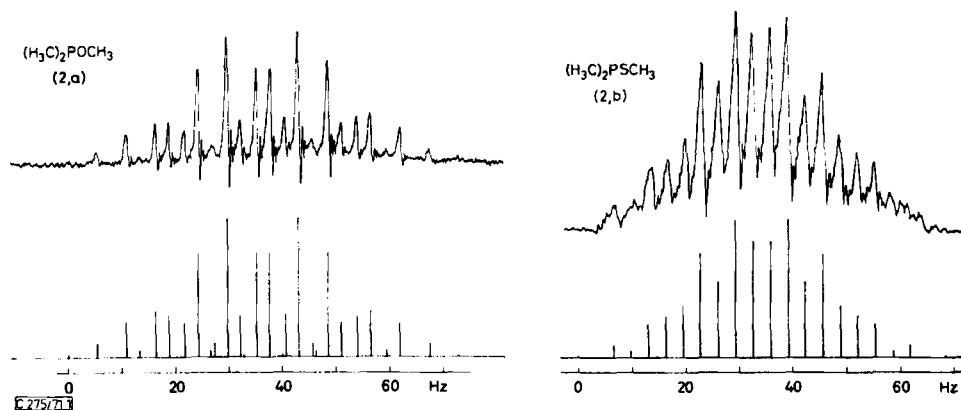
3) A. B. Burg und D. K. Kang, J. Amer. chem. Soc. **92**, 1901 (1970).

4) J. E. Griffiths und A. B. Burg, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3442 (1962).

Daten, IR-, Raman- und Massenspektren sind in den Tabellen 1–4 zusammengestellt und werden in diesen mit den entsprechenden Kenngrößen des isomeren Phosphinoxids $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ (3a) und -sulfids (3b) sowie der bereits bekannten Verbindungen gleicher Art mit einer bzw. zwei Trifluormethylgruppen^{2–4} verglichen. Die gefundenen und aus den Daten der ^1H -Spektren berechneten ^{31}P -NMR-Spektren sind in Abbild. 1 aufgezeichnet.

Tab. 2. Kernresonanzdaten von Phosphinen, Phosphoniumsalzen, Phosphinoxiden und -sulfiden (chemische Verschiebungen in τ -Werten und in ppm relativ zu 85proz. Phosphorsäure, Kopplungskonstanten in Hz, R = CH_3 , $\text{R}_f = \text{CF}_3$ und $\text{R}_d = \text{CD}_3$)

Verbindung	τ_{HP}	$\tau_{\text{H}_3\text{CP}}$	$\frac{\tau_{\text{H}_3\text{CO}}}{\tau_{\text{H}_3\text{CS}}}$	δ_{P}	J_{HP}	J_{HCP}	$\frac{J_{\text{HCOP}}}{J_{\text{HCSP}}}$	J_{HCPH}	$^{\circ}\text{C}$	Lsgs.-mittel
ROH			6.66						33	—
RSH			7.98						33	—
R_2PF		8.55		-187		5.9			-50	—
R_2PCI (1)		8.81		-96.5		8.7			33	C_6H_6
R_2POR (2a)		8.82	6.65	-124		5.5	13.5		33	—
$\text{RR}_f\text{POR}^{3)}$		9.06	7.16	-118.8		6.9	13.1			
$(\text{R}_f)_2\text{POR}^{4)}$			6.53	-94.8			13.0			
R_2PSR (2b)		8.75	7.96	-8.2		6.5	9.8		33	C_6H_6
$\text{RR}_f\text{PSR}^{3)}$		8.68	7.89	-27		7.1	12.6			
$(\text{R}_f)_2\text{PSR}^{4)}$			7.61	-37.1			15.5			
$[\text{R}_2\text{PH}_2]\text{Cl}$ (9)	3.56	7.92		+27.3	516	16.5		5.4	-55	R_dOH
$[\text{R}_2\text{P}_{\text{OR}}^{\text{H}}]\text{Cl}$ (5a)	2.08	7.56	5.88	-78.2		15.7	13.1		-20	ROH
$[\text{R}_2\text{P}_{\text{OR}_d}^{\text{H}}]\text{Cl}$	2.14	7.63		-78.2	573	15.6		4.0	-20	R_dOH
$[\text{R}_2\text{P}_{\text{OR}}^{\text{D}}]\text{Cl}$		7.56	5.88	-78.2		15.6	12.7		-20	ROD
$[\text{R}_2\text{P}_{\text{SR}}^{\text{H}}]\text{Cl}$ (5b)		7.54	7.28	-9		13.4	14.5		-10	CHCl_3
$[\text{R}_2\text{P}(\text{SR})_2]\text{Cl}$ (10)		7.33	7.19	-80		16.7	13.6		0	CHCl_3
$[\text{R}_3\text{PSR}]\text{J}$		8.39	7.36	-51.4		14.3	12.4		33	ROH
$\text{R}_2\text{P}(\text{H})\text{O}$ (4a)	2.90	8.41		-21.0	462	14.0		3.8	33	CHCl_3
R_3PO (3a)		8.46		-39.0		13.0			33	CHCl_3
$\text{R}_2\text{P}(\text{H})\text{S}$ (4b)	3.05	8.20		-5.2	455	14.3		4.6	33	—
R_3PS (3b)		8.22		-30.8		13.2			33	CHCl_3
$\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{SR}$		8.17	7.66	-58.7		13.2	12.8		33	ROH
$\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{SR}$ (7b)		7.97	7.61	-60.2		12.9	14.4		33	CHCl_3



Abbild. 1. Gefundene und aus den Daten der ^1H -Spektren berechnete ^{31}P -NMR-Spektren von 2a und 2b

Die Dampfdrucke in Torr werden durch die Beziehungen $\log p = 6.860 - 1312/T$ für **2a** und $\log p = 7.883 - 1958/T$ für **2b** wiedergegeben. Die isomeren Phosphine sind viel weniger flüchtig als die Phosphinoxide **3a** und **3b**. Bei den NMR-Spektren fällt auf, daß die Wasserstoffkerne der Methylgruppen, die über Sauerstoff bzw. Schwefel an Phosphor gebunden sind, viel stärker mit dessen Kern koppeln als die Protonen der an Phosphor unmittelbar gebundenen Methylgruppen. (Es ist dies auch bereits von anderen Autoren in ähnlichen Fällen beobachtet worden^{3,5}). Sehr eindrucksvoll ist die stark zunehmende Abschirmung des Phosphors in der Reihe $(\text{CH}_3)_2\text{PX}$ mit $X = \text{F}, \text{OCH}_3, \text{Cl}, \text{SCH}_3$, die zwanglos durch die Abnahme der „Elektronegativität“ der Substituenten gedeutet werden kann. Auch die IR- und Raman-Spektren der Verbindungen ergeben die erwarteten Informationen (vgl. Tab. 3 und Abbild. 2 und 3). Im kurzwelligen Bereich dominieren die ν -, δ - und ρ -Banden der Methylgruppen. Es finden sich aber auch starke Absorptionsbanden in Bereichen, in denen bereits bekannte Verbindungen mit C_2PX - sowie $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ - und $\text{P}-\text{S}-\text{C}$ -Bindungssystemen absorbieren⁶). (Die Zuordnung der Banden wird hierdurch sehr erleichtert.) Auffällig ist, daß die Unterscheidung der isomeren Phosphine und Phosphinoxide bzw. -sulfide anhand der qualitativen Massenspektren allein Schwierigkeiten bereiten würde (vgl. Tab. 4).

2a löst sich unzersetzt in Methanol, wird jedoch durch Wasser quantitativ in Dimethylphosphinoxid, $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{H})\text{O}$ (**4a**), gespalten. Sein Dampf entzündet sich spontan in Luft. Da sich das entstehende Produkt in dem Methoxyphosphin löst, läßt sich die *Michaelis-Arbusow-Umlagerung*^{7,8} NMR-spektroskopisch gut verfolgen (vgl. NMR-Daten in Tab. 2). Im Verlaufe von einigen Tagen bilden sich in flüssigem **2a** farblose Kristalle von **3a**. (Bei der Dampfdruckmessung erwies sich die Löslichkeit des Oxids im Phosphin durch die verursachte Druckerniedrigung als recht störend. Der extrapolierte Siedepunkt der Verbindung ist deshalb vielleicht etwas zu hoch und die in Tab. 1 angegebene Verdampfungsentropie zu niedrig). Bei Gegenwart einer äquivalenten Menge Methylchlorids lief die Umlagerungsreaktion bei Raumtemperatur innerhalb eines Tages ab, in Anwesenheit von Methyljodid innerhalb von 20 Minuten.

Die Schwefelverbindung **2b** ist gegenüber Wasser wesentlich beständiger als die entsprechende Sauerstoffverbindung. Die Hydrolyse ergibt neben Methylmercaptan das Phosphinoxid **4a**, bei erhöhter Temperatur auch Dimethylphosphin (**8**) und Dimethylphosphinsäure (**6**). (Dieses Verhalten erinnert an die Hydrolyse von **1**⁹). Bei Abwesenheit von Alkylhalogeniden konnte die Umlagerung in das Phosphinsulfid **3b** innerhalb von drei Tagen nicht beobachtet werden. Mit Methyljodid reagiert **2b** unter Wärmeentwicklung zu Trimethyl(methylmercapto)phosphonium-jodid, einer

⁵ A. B. Burg und I. B. Mishra, Inorg. Chem. **8**, 1199 (1969).

⁶ Vgl. J. Goubeau, Angew. Chem. **81**, 343 (1969), Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 328 (1969); O. Aboul Wafa, A. Lentz und J. Goubeau, Z. anorg. allg. Chem. **378**, 273 (1970) und **380**, 128 (1971); V. Hornung, O. Aboul Wafa, A. Lentz und J. Goubeau, Z. anorg. allg. Chem. **380**, 137 (1971).

⁷ A. Michaelis und R. Kaehne, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 1048 (1898).

⁸ A. E. Arbusow, J. russ. physik.-chem. Ges. **38**, 687 (1906).

⁹ F. Seel und K. H. Rudolph, Z. anorg. allg. Chem. **363**, 233 (1968).

Tab. 3. IR- und Raman-Spektren von Dimethylphosphinen im gasförmigen bzw. flüssigen Zustand (Bandenlagen in cm^{-1} , R = CH_3)

R_2PF^* IR		$\text{R}_2\text{PCI} (1)^{**}$ IR		$\text{R}_2\text{POR} (2a)$ IR		$\text{R}_2\text{PSR} (2b)$ IR		Zuordnung
		R		R		R		
2975 sst 2910 st	2964 st 2891 st	2966 m 2898 sst	2982 sst 2918 s 2845 sst	2968 st 2932 st 2898 st	2970 st 2931 st 2910 st 2853 m 2820 m	2977 s 2956 s 2917 s 2895 sst		} νCH_3
1430 st 1290 st	1414 st 1294 st	1414 m 1292 s	1410 Sch 1288 m 1464 s 1436 m 1181 m	1419 m 1287 s	1413 Sch 1283 m 1430 st 1319 m 951 Sch	1415 m 1290 s 1315 s		
947 st 882 st 842 m	950 st 881 st 856 Sch	950 ss 881 s 858 s	945 m 882 st 853 s 1068 sst	948 ss 886 ss 850 ss 1058 s	943 st 883 st 850 Sch	947 s 888 s 853 s		} ρPCH_3 } $\nu(\text{P})\text{OC}$ } $\nu(\text{P})\text{SC}$ } $\nu\text{PF}, \nu\text{PO}(\text{C})$
765 sst			714 *** st	711 *** st	696 st	699 sst		
710 Sch 690 st	704 m 680 st 481 sst	711 m 677 sst 479 sst	668 Sch	671 sst	706 Sch 667 st 472 st	708 Sch 670 sst 478 sst		
338 s		305 m 243 st 196 s		382 m 271 m		306 m 252 st 205 s		} δ

* Das Raman-Spektrum von R_2PF konnte nicht aufgenommen werden, weil sich die Verbindung als Flüssigkeit zu rasch umwandelt¹¹⁾.

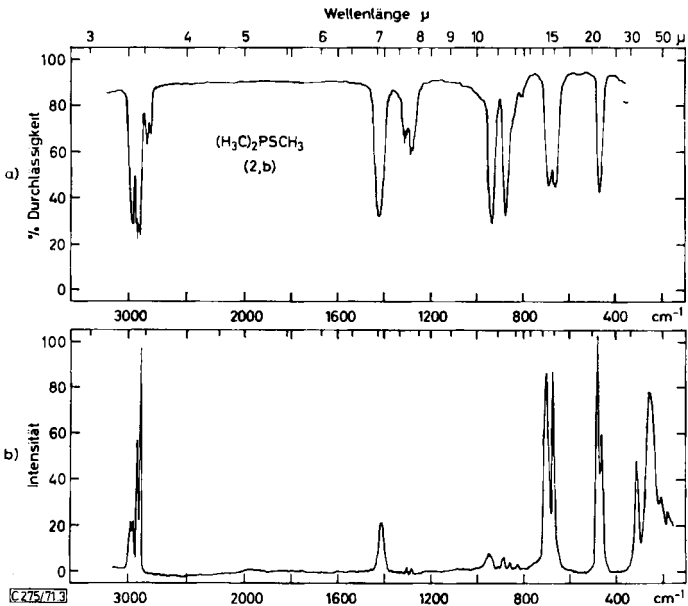
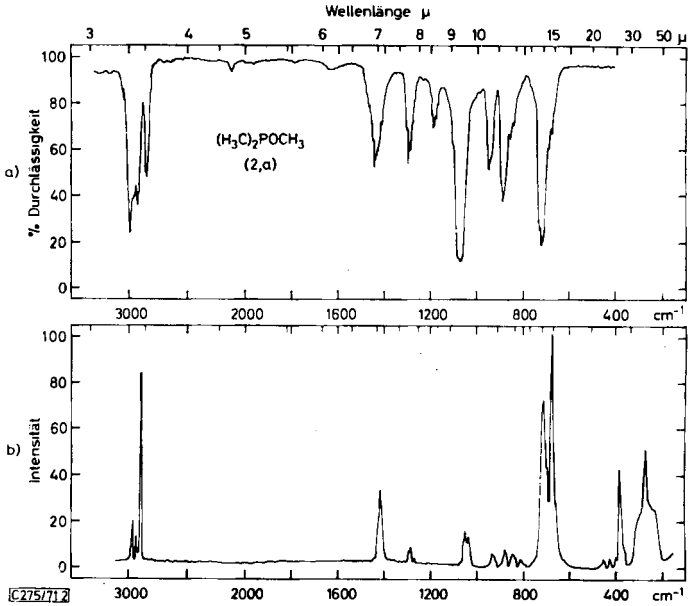
** Die Angaben von *Goubeau, Baumgärtner, Koch und Müller* [Z. anorg. allg. Chem. 337, 174 (1965)] konnten bestätigt werden.

*** Im Falle von **2a** liegen $\nu\text{PO}(\text{C})$ und $\nu_{\text{as}}\text{PC}_2$ offensichtlich aufeinander.

Tab. 4. 70 eV-Massenspektren von **2a**, **3a**, **2b** und **3b**, R = CH_3

Teilchen	m/e	rel. Häufigkeit		Teilchen	m/e	rel. Häufigkeit	
		R_2POR 2a	R_3PO 3a			R_2PSR 2b	R_3PS 3b
OPC_3H_9^+	92	35.6	36.0	SPC_3H_9^+	108	73.1	100.0
OPC_2H_6^+	77	91.1	100.0	SPC_2H_6^+	93	100.0	90.0
OPCH_3^+	62	21.9	2.8	SPCH_3^+	78	11.3	7.2
$\text{OPCH}_2^+, \text{PC}_2\text{H}_6^+$	61	6.9	2.1	SPCH_2^+	77	9.1	5.6
				SPCH^+	76	3.6	5.2
$\text{OPC}^+, \text{PC}_2\text{H}_4^+$	59	10.1	3.6	$\text{SPC}^+, \text{PC}_3\text{H}_8^+$	75	5.2	53.5
				SPH_2^+	65	79.8	64.9
OP^+	47	100.0	32.1	SP^+	63	20.3	17.1
PC_2H_6^+	61	6.9	2.1	PC_2H_6^+	61	11.6	17.3
PC_2H_4^+	59	10.1	3.6	PC_2H_4^+	59	12.6	18.6
PC_2H_3^+	58	3.5	1.0	PC_2H_3^+	58	5.6	6.1
PC_2H_2^+	57	11.3	4.1	PC_2H_2^+	57	17.0	22.7
PC_2H^+	56	4.6	0.9	PC_2H^+	56	3.7	4.1
PCH_3^+	46	17.4	5.4	$\text{PCH}_3^+, \text{SCH}_2^+$	46	18.5	9.2
PCH_2^+	45	31.7	13.0	$\text{PCH}_2^+, \text{SCH}^+$	45	52.0	45.6
PCH^+	44	7.7	3.2				
$\text{P}^+, \text{OCH}_3^+$	31	15.8	2.5	SCH_3^+	47	37.6	25.0

sehr beständigen Verbindung, die sich erst beim Schmelzen bei 170° in **3b** und Methyljodid (sowie Jod) zersetzt. In Wasser ist $[(\text{CH}_3)_3\text{PSC}_3\text{H}_3]$ zunächst unzersetzt löslich, wird jedoch im Verlaufe einiger Stunden zu **3a** hydrolysiert. Mit Schwefel reagiert **2b**



Abbild. 2 und 3. IR- (a) und Raman-Spektren (b) von gasförmigem bzw. flüssigem 2a und 2b.
(Gasdrucke ≈ 20 Torr, Schichtdicke 100 mm)

auch als Dampf spontan zum Methylester der Dimethyldithiophosphinsäure (**7b**) (Schmp. 40°), der anhand seiner ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren eindeutig identifiziert werden konnte (vgl. Tab. 2).

Unerwartet und im Gegensatz zu $\text{CH}_3(\text{CF}_3)\text{PCl}^{3)}$ reagierte das Additionsprodukt von **1** an Trimethylamin nicht mit Methanol entsprechend



Anstelle von **2a** entstand sofort **3a**. Auch diese Umsetzung konnte ^1H -NMR-spektroskopisch gut verfolgt werden, weil sich das Ausgangsprodukt in Methanol zunächst unverändert löst. Bei 33° ließ sich nach kurzer Zeit das rasch anwachsende Dublett des Phosphinoxids beobachten und es verschwanden die Signale des Trimethylamin-Adduktes ($\tau_{\text{H}_3\text{C}(\text{P})} = 8.82$ ppm, $\tau_{\text{H}_3\text{C}(\text{N})} = 7.07$ ppm). Die Signale von **2a** ließen sich auch nicht vorübergehend beobachten.

Umsetzung von **1** mit Methanol und Methylmercaptan

Eine Lösung von **1** in Methanol beginnt oberhalb von -10° ein Gas zu entwickeln. Daß die beiden Stoffe tatsächlich bereits beim Aufschmelzen miteinander reagieren, ließ sich auch ^1H -NMR-spektrometrisch nachweisen. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum der tiefgekühlten Lösung, welche entstand, wenn die beiden Stoffe im Molverhältnis 1 : 3 umgesetzt wurden, war zu ersehen, daß nur eine einzige Substanz als Primärprodukt gebildet wird. Sie enthält ein an Phosphor gebundenes Wasserstoffatom und außerdem zwei an Phosphor und eine an Sauerstoff gebundene Methylgruppe; es muß entweder ein *Phosphoran*, $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{H})(\text{Cl})\text{OCH}_3$, oder ein *Phosphoniumsalz*, $[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{H})\text{OCH}_3]\text{Cl}$ (**5a**), vorliegen. Darauf, daß letzteres der Fall ist, deutet der für ein Phosphoran ungewöhnlich stark negative Wert der chemischen Verschiebung des ^{31}P -Signals (vgl. Tab. 2). (Die chemische Verschiebung des Phosphor-Signals des Difluorphosphorans, $(\text{CH}_3)_2\text{PHF}_2$, gegenüber 85proz. Phosphorsäure ist $+31.7$ ppm.) Auch ließ sich feststellen, daß die Mischungen aus **1** und Methanol von vornherein so stark stromleitend sind wie konzentrierte Elektrolytlösungen. Da sich die Protonensignale der Verbindung zum Teil überlagern, wurden auch Umsetzungen von **1** mit Deuteromethanol, CD_3OH und CH_3OD , ^1H -NMR-spektrometrisch verfolgt (vgl. Abbild. 4). Ganz offensichtlich wird also bei der Methanolreaktion zunächst die P—Cl-Bindung heterolytisch gespalten und hierauf das Spaltprodukt HCl unter Salzbildung angelagert.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Lösung von **1** in Methanol blieb im Bereich von -30 bis -10° über geraume Zeit (d. h. 2 Stdn.) unverändert. Bei 0° waren das HP-Dublett und die durch die HCPH-Kopplung verursachte Aufspaltung der Signale der Methylprotonen nicht mehr zu beobachten. Das hochaufgelöste Spektrum bildete sich jedoch beim Abkühlen auf -30° wieder aus. Dieses Verhalten ist charakteristisch für ein „Onium“-Salz, das Protonen mit dem Lösungsmittel austauscht. Erst bei längerem Stehenlassen der Probe bei 0° über Nacht begann eine tiefgreifende Zersetzungsreaktion. Nach weiterem 5stdg. Stehenlassen bei $+10^\circ$ traten die Signale des Phosphinoxids **4a** und Methylchlorids auf (vgl. Tab. 2). Nach 22 Stdn. war die Reaktion bei $+10^\circ$ vollständig abgelaufen und es hatten sich zusätzlich auch die Signale der Dimethylphosphinsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ (**6**)¹⁰⁾, und ihres Esters, $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$

¹⁰⁾ Vgl. F. Seel und K.-D. Velleman, Chem. Ber. **104**, 2972 (1971).

abläuft¹²⁾. Der weitere Reaktionsverlauf kann auf eine Umsetzung von **4a** mit dem Methoxyphosphonium-Salz **5a** oder dessen Komponente **1** zurückgeführt werden. Hierauf deutet ja bereits, daß umso weniger **4a** verbleibt, je weniger die Reaktionsmischung durch überschüssiges Methanol verdünnt wird. Ein „Modellversuch“, über den bereits berichtet worden ist⁹⁾, überzeugte davon, daß **1** und das Phosphinoxid **4a** tatsächlich miteinander reagieren. In Abwesenheit von Methanol entsteht lediglich anstelle des Esters **7a** das Säureanhydrid $[(\text{CH}_3)_2\text{PO}]_2\text{O}$.

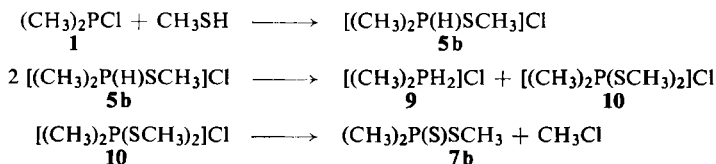
Es lag nahe, zu versuchen, das Methoxyphosphonium-Salz **5a** auch aus **2a** und Chlorwasserstoff aufzubauen. Nach dem Aufschmelzen des Chlorwasserstoffs reagierten die im Molverhältnis 1:1 zunächst mittels flüssigen Stickstoffs kondensierten Verbindungen heftig miteinander unter Bildung eines Feststoffes, der sich jedoch bei -30° unter Entbindung von CH_3Cl und $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ in **4a**, **6**, **8** und **9** zu zersetzen begann. Offensichtlich handelte es sich bei dem Primärprodukt ebenfalls um **5a**, das in reiner Form noch instabiler ist als in Methanol-Lösung.

Überraschenderweise ergab sich, daß der Verlauf der Umsetzung von **1** mit Methylmercaptan in keiner Weise mit dem Ablauf der Methanolreaktion vergleichbar ist. Zunächst ließ sich bei -10° deutlich beobachten, daß das bei dieser Temperatur noch feste Chlorphosphin mit flüssigem Mercaptan unter Bildung eines in diesem nicht löslichen, spezifisch schwereren Öles reagiert, das sich rasch in einen festen Stoff umwandelt, der weder in Mercaptan, noch in Chloroform oder Acetonitril löslich ist. Wenn die Reaktionsmischung vorher nicht über 0° erwärmt worden war, ließ sich nach dem Verdampfen des überschüssigen Mercaptans das feste Primärprodukt zwar bei Normaltemperatur langsam in ein zweites Kondensationsgefäß sublimieren, wandelte sich aber während der Sublimation in eine nicht sublimierbare und eine relativ leicht sublimierbare Verbindung um. Letztere erwies sich als das Phosphoniumchlorid **9**. Als erstes Produkt sublimierte **9** sofort ab, wenn die Reaktionsmischung einige Zeit bei Raumtemperatur stand. Der verbleibende Rückstand schmolz bei 107° unter Zersetzung und spaltete im Vakuum bei 120° lebhaft Methylchlorid ab. Die entstandene, bei 40° erstarrende, hochsiedende Flüssigkeit konnte aufgrund ihres NMR- und Massenspektrums als Dimethyldithiophosphinsäure-methylester, $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{SCH}_3$ (**7b**), identifiziert werden.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der anderen Reaktionsprodukte erwies sich als schwierig. Schließlich ergab sich, daß der nach dem Absublimieren von **9** verbliebene, in Mercaptan nicht und in Wasser und Methanol nur unter Zersetzung lösliche Stoff in Chloroform offensichtlich unzersetzt aufgelöst werden konnte, wenn diesem einige Volum-% Methanol oder Mercaptan zugesetzt worden waren. Das ^1H -NMR-Spektrum indizierte ein Molekül mit zwei Paaren jeweils gleichartiger Methylgruppen. Es mußte sich also um eine Verbindung handeln, in der neben zwei Methylgruppen zwei Methylmercapto-Gruppen an einem Phosphoratom gebunden sind. Diese Bedingung erfüllt Dimethyl-bis(methylmercapto)phosphonium-chlorid, $[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{SCH}_3)_2]\text{Cl}$ (**10**). Bestens im Einklang mit dieser Auffassung steht auch die Spaltung des Stoffes in CH_3Cl und **7b**. Es liegt nunmehr der Gedanke nahe, daß sich

¹²⁾ Vgl. R. G. Harvey und E. R. De Sombre in M. Grayson und E. J. Griffith [Hrsg.] „Topics in Phosphorus Chemistry“, 1. Aufl., Bd. 1, S. 57, Interscience Publishers, New York 1964.

bei der Umsetzung von **1** mit Mercaptan primär durchaus das Thioanaloge $[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{H})\text{SCH}_3]\text{Cl}$ (**5b**) des bei der Methanolreaktion entstehenden Methoxyphosphonium-Salzes **5a** bildet, das jedoch außerordentlich leicht disproportioniert. Der gesamte Reaktionsverlauf läßt sich nunmehr durch die Folge von Gleichungen darstellen:

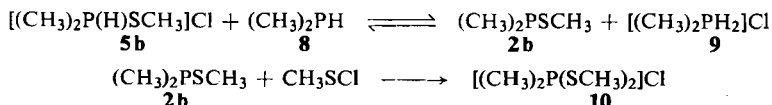


Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer bei -10° hergestellten Suspension des festen Primärproduktes der Umsetzung in Chloroform zeigte neben den Signalen der Bis(methylmercapto)-Verbindung Signale einer unbeständigen, bei $+20^\circ$ bereits verschwundenen Verbindung mit nur *einer* Methylmercapto-Gruppe. Hierdurch wird der vermutete Primärvorgang weiterhin wahrscheinlich gemacht. Sehr bemerkenswert ist, daß sich **5b** nicht in Dimethylphosphinsulfid, $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{H})\text{S}$ (**4b**), und CH_3Cl zersetzt.

Die Umwandlung von **5b** in **9** und **10** wird verständlich, wenn man annimmt, daß **5b** nicht nur reversibel in die Ausgangsprodukte **1** und Mercaptan dissoziieren kann — hierauf deutet, daß ein Teil unzersetzt sublimiert —, sondern daß auch eine Spaltung in **8** und *Methylsulfensäurechlorid*, CH_3SCl , möglich ist:



Die Bildung von **10** läßt sich dann nach Abspaltung von HCl durch **8** als Umsetzung von **2b** mit CH_3SCl verstehen:

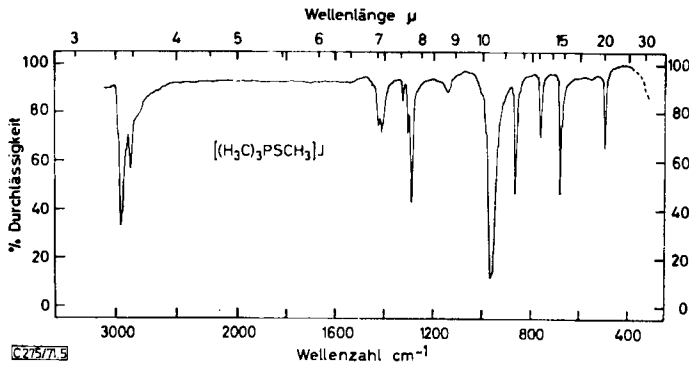


Ein auf Grund dieser Vermutung angestellter Versuch ergab, daß **2b** mit CH_3SCl tatsächlich unter Bildung von **10** reagiert. Das unterschiedliche Verhalten von **5a** und **5b** erklärt sich also daraus, daß **5a** nicht CH_3OCl , **5b** wohl aber CH_3SCl abspalten kann.

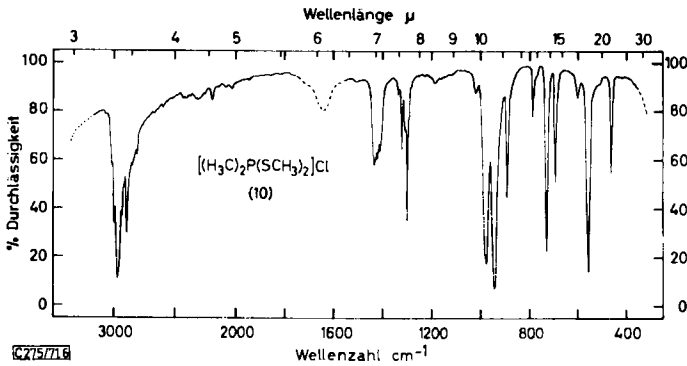
Die IR-Spektren der beiden einander nahestehenden Verbindungen $[(\text{CH}_3)_3\text{PSCH}_3]\text{J}$ und **10** können anhand von Abbild. 5 und 6 miteinander verglichen werden. Das Bis(methylmercapto)phosphonium-Salz **10** hat ein bandenreicheres Spektrum als die Mono(methylmercapto)-Verbindung. Es liegen Tetraeder-Molekülonen der Typen Y_3XZ (C_{3v}) und Y_2XZ_2 (C_{2v}) vor¹³, deren IR-Spektren die erwartete Struktur besitzen. Die Bandenlagen der beiden Verbindungen sind in Tab. 5 angegeben und zugeordnet.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Verhaltens des Bis(methylmercapto)phosphonium-Salzes **10** in Methanol ergab, daß sich dieses mit dem Alkohol zu dem *S*-Methylester der Dimethylthiophosphinsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{SCH}_3$, umsetzt. Die Konstitution dieses Esters wird durch die Lage der $^1\text{H-NMR}$ -Signale bewiesen (vgl. Tab. 2).

¹³ Vgl. *H. Siebert*, „Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie“, S. 69 und 72, Springer Verlag Berlin/Heidelberg 1966, 1. Aufl.



Abbild. 5. IR-Spektrum des Trimethyl(methylmercapto)phosphonium-jodids (KBr-Preßling, 2,5 mg Subst./g KBr)



Abbild. 6. IR-Spektrum von 10 in KBr (2,5 mg Subst./g KBr)

Tab. 5. Lage der Maxima von IR-Absorptionsbanden des Trimethyl(methylmercapto)phosphonium-jodids und Dimethyl-bis(methylmercapto)phosphonium-chlorids (10) in cm^{-1}

$[(\text{CH}_3)_3\text{P}(\text{SCH}_3)_3]\text{J}$	$[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{SCH}_3)_2]\text{Cl}$ 10	Zuordnung
2953 st	2990 m	} $\nu(\text{CH}_3)$
2938 st	2957 st	
	2920 s	
2870 m	2880 m	} $\delta(\text{CH}_3)$
1423 m	1430 m	
1409 m	1413 s	
	1402 s	} $\rho(\text{CH}_3)$
1322 s	1318 s	
1301 m	1305 s	
1284 st	1296 m	} $\nu(\text{P}-\text{C})$
962 sst	969 st	
	937 sst	} $\nu(\text{P}-\text{S}-\text{C})$
862 st	886 m	
759 m	781 s	} $\nu[\text{P}-\text{S}-\text{C}]$
	727 st	
680 st	690 m	} $\nu[\text{P}-\text{S}-\text{C}]$
	555 st	
497 m	461 m	

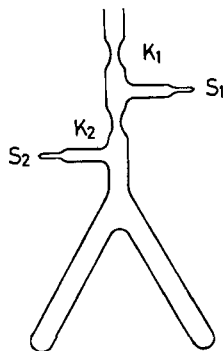
Der *Stiftung Volkswagenwerk* und dem *Fonds der Chemie* danken wir für die Förderung dieser Untersuchung durch Sachmittel, Herrn Chemie-Ingenieur *W. Gombler* für die uner-müdliche Hilfe bei der Aufnahme und Ausdeutung der NMR-Spektren, Herrn Dr. *G.-V. Rösenthaler* für die Mithilfe bei der Aufnahme der Laser-Raman-Spektren.

Beschreibung der Versuche

Ausgangssubstanzen: Dimethylchlorphosphin (1)¹⁴ (sowie dessen Vorprodukte¹⁵⁻¹⁷), Methanol¹⁸ und Natriummethylmercaptid¹⁹ wurden nach den zitierten Literaturvorschriften dargestellt. Methylmercaptan stand in einer Reinheit von etwa 98% in einer Druckdose²⁰ zur Verfügung. Durch mehrfache fraktionierende Verdampfung bei -50° und Kondensation mit fl. Stickstoff wurden weniger flüchtige Anteile abgetrennt. Schließlich wurde das Produkt in Mengen von 2 bis 4 g in Abschmelzampullen mit Abbrechspitzen kondensiert. Natriummethylat wurde in kleinen Mengen unmittelbar in Kondensationsgefäßen einer Hochvakuum-apparatur durch Umsetzen von Natrium mit der fünffachen Menge Methanol dargestellt. Das erstmals von *Hays*²¹ auf anderem Wege in reiner Form dargestellte Phosphinoxid 4a wurde durch Hydrolyse von 2a erhalten (vgl. Vers. 3a). Proben von 3a²², 3b²³, 4b²⁴, 6¹⁶, 8²⁵ und 9²⁶ wurden auch auf den zitierten anderen Wegen hergestellt.



Abbild. 7. Vorrichtung zum Öffnen von NMR-Proberöhrchen im Vakuum



Abbild. 8. Glasgefäß für die Umsetzung von Dimethylchlorphosphin mit Methylmercaptan

- 14) *H. E. Ulmer, L. C. D. Groenweghe* und *L. Maier*, *J. inorg. nuclear Chem.* **20**, 82 (1961).
- 15) *R. Cölln* und *G. Schrader*, *C.* **1959**, 12696.
- 16) *H. Reinhard, D. Bianchi* und *D. Mölle*, *Chem. Ber.* **90**, 1956 (1957).
- 17) *F. Knotz*, *Österr. Chemiker-Ztg.* **50**, 128 (1949).
- 18) Vgl. *W. Bunge* in *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl), Bd. I, 2, S. 793, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1959, 4. Aufl.
- 19) *W. R. Kirner*, *J. Amer. chem. Soc.* **50**, 2451 (1928).
- 20) Lieferfirma: *Fluka AG*, Buchs SG, Schweiz.
- 21) *H. R. Hays*, *J. org. Chemistry* **33**, 3690 (1968).
- 22) *A. B. Burg* und *W. E. McKee*, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 4590 (1951).
- 23) *A. Cahours* und *A. W. Hofmann*, *Liebigs Ann. Chem.* **104**, 1 (1857).
- 24) *R. Cölln* und *G. Schrader*, *Dtsch. Bundes-Pat.* 1138 771 (1962).
- 25) *L. Maier*, *Angew. Chem.* **71**, 574 (1959).
- 26) *A. W. Hofmann*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **4**, 605 (1871).

Tab. 6. Dampfdrucke über flüssigem **2a**, **2b** und **4a** ($R = CH_3$)

Temp. °C	R ₂ POR (2a)		Temp. °C	R ₂ PSR (2b)		Temp. °C	R ₂ P(H)O (4a)	
	Druck in Torr gef.	Torr ber.		Druck in Torr gef.	Torr ber.		Druck in Torr gef.	Torr ber.
-54.3	7.3	7.4	0.0	5.3	5.2	39.3	1.3	1.3
-51.0	9.2	9.0	5.5	7.0	7.2	44.7	1.8	1.8
-45.0	13.0	12.9	15.5	13.0	12.6	49.0	2.3	2.2
-41.6	15.7	15.7	24.2	20.3	19.9	50.3	2.4	2.4
-35.7	22.7	21.7	30.5	27.0	27.2	52.5	2.7	2.7
-32.1	26.0	26.2	35.2	34.2	34.2	57.6	3.6	3.5
-27.8	32.0	32.7	39.8	43.0	42.4	60.5	4.1	4.1
-23.7	40.0	40.0	43.1	49.0	49.2	64.8	5.1	5.1
-15.1	59.0	59.8	47.3	59.5	59.3	67.5	5.8	5.8
- 9.0	79.0	78.4	50.3	66.5	67.6	70.0	6.5	6.5
- 5.2	92.0	92.2	53.4	77.0	77.2	73.1	7.5	7.5
- 0.4	112.5	112.4	58.9	95.6	97.0	77.0	9.0	9.0
5.7	142.3	143.2	64.2	120.9	120.1	80.7	10.7	10.6
10.6	173.0	172.3	69.3	147.0	146.5	83.0	11.8	11.8
13.4	190.7	191.7	73.2	170.0	169.9	86.1	13.4	13.5
15.6	207.0	207.8	78.2	205.3	204.5	89.1	15.2	15.3
17.5	221.5	222.6	81.6	230.8	231.2	91.0	16.5	16.6
56.7	—	760.0	117.9	—	760.0	611	—	760.0

Tab. 7. 70 eV-Massenspektrum von **4a**

<i>m/e</i>	Teilchen	relative Häufigkeit	<i>m/e</i>	Teilchen	relative Häufigkeit
78	(CH ₃) ₂ PHO ⁺	58.0	46	H ₃ CP ⁺	4.7
77	(CH ₃) ₂ PO ⁺	15.7	45	H ₂ CP ⁺	40.5
63	H ₃ CPHO ⁺	100.0	44	HCP ⁺	6.1
62	(CH ₃) ₂ PH ⁺ , H ₃ CPO ⁺	15.6	33	H ₂ P ⁺	3.9
49	H ₂ PO ⁺	10.2	32	HP ⁺	3.2
47	H ₃ CPH ⁺ , PO ⁺	60.0	31	P ⁺	2.7

Arbeitstechnik: Alle Umsetzungen mußten infolge der Giftigkeit, Aggressivität, Wasser- und Sauerstoffempfindlichkeit der Stoffe (Dimethylfluorophosphin und **1** sind selbstentzündlich) in geschlossenen Hochvakuumapparaturen mit Abschmelzkapillaren und Zerschlagventilen bzw. Abbrechspitzen durchgeführt werden. Kleine Ampullen wurden im Vakuum magnetisch zertrümmert. NMR-Röhrchen wurden nach dem Ausfrieren ihres Inhaltes mittels der in Abbild. 7 aufgezeichneten Vorrichtung geöffnet. (Die Spitze des Röhrchens kann durch Drehen des exzentrisch an die Rohrhülse angesetzten Schlifves abgebrochen werden.) Die Umsetzung von **1** mit Methylmercaptan wurde in dem in Abbild. 8 dargestellten Glasgefäß mit zwei Schenkeln und zwei Abbrechspitzen durchgeführt, die eine wiederholte Entnahme

Tab. 8. Einzelangaben zu den durchgeführten Versuchen. (Mengenangaben in g und (in Klammern) in mMol, f. V. = Trennung durch fraktionierte Verdampfung im Vakuum)

Vers. Nr.	Ausgangsprodukte	Temp. u. Zeit-Bedarf	Endprodukte	Trennung	Analytik
1	R ₂ PCl (1) + RONa 0.960 (10)	-10° 15 m	R ₂ POR (2a) 0.845 (9.2)	f. V.	Msp., NMR
2	1 + RSNa 0.860 (8.9) + 1.40 (20)	+30° 10 m	R ₂ PSR (2b) 0.897 (8.3)	f. V.	Msp., NMR
3a	R ₂ POR (2a) + H ₂ O 0.770 (8.0) + 0.140 (7.8)	-10°	R ₂ P(H)O (4a) 0.662 (7.7)	f. V.	Smp., IR (KBr) 39° Msp.
b	2a 0.450 (4.9)	90° 8 d	R ₃ PO (3a) 100%	f. V.	Smp., IR, NMR
c	2a + RCl 0.540 (5.9) + 0.298 (5.9)	20° 24 h	3a 0.500 (5.7)	Dest.	IR, NMR
d	2a + RJ 0.650 (7.1) + 1.00 (7.1)	20° 20 m	3a 0.600 (6.5)	Dest.	IR, NMR
e	2a + HCl 0.460 (5) + 0.183 (5)	-30°	R ₂ O + RCl + R ₂ PH (8) + [R ₂ PH ₂]Cl (9) + R ₂ P(H)O (4a) + R ₂ PO ₂ H (6) qual.	-	NMR
4a	R ₂ PSR (2b) + H ₂ O 0.613 (5.7) + 0.102 (5.7)	90° 14 h	RSH + R ₂ PH (8) + R ₂ P(H)O (4a) + R ₂ PO ₂ H (6) 0.274 (5.7) 0.071 (1.1) 0.264 (3.4) 0.105 (1.1)	f. V.	NMR
b	2b + S 0.232 (2.15) + 0.072 (2.25)	20° 2 m	R ₂ P(SSR) (7b) 0.294 (2.1)	Dest.	Smp., IR
c*)	2b + RSCI 0.750 (7.0) + 0.490 (6.0)	20° 20 m	[R ₂ P(SSR) ₂]Cl (10) + 2b-Überschuß 1.140 (6.0) 0.067 (0.8)	f. V.	IR
d	2b + RJ 1.037 (9.6) + 1.365 (9.6)	20° 10 m	[R ₂ PSRJ] 2.387 (9.5)	-	IR
e	[R ₂ PSRJ] 0.500 (2.0)	170° 1 h	3b + RJ 100%	f. V.	Smp., IR, NMR
f	[R ₂ PSRJ] 0.500 (2.0) + H ₂ O 1.0	20° 4 h	3a 100%	-	IR, NMR
5a	1 + ROH 0.960 (10) + 0.320 (10)	10°	R ₂ P(H)O (4a) + R ₂ PO ₂ H (6) + R ₂ PH (8) (+ [R ₂ PH ₂]Cl) (9) 0 0.390 (4.2)	-	NMR, IR
b	0.100 (~1) > 0.100 (>3)	10°	75-100% 25-0%	-	NMR
c	0.300 (3.1) + RSH 1.756 (18.2) + 0.980 (20.4)	-20° -30°	[R ₂ P(H)OR]Cl (5a), 100% [R ₂ P(H)SR]Cl (5b) + RSH-Überschuß 2.630 (18.2) 0.096 (2.2)	f. V.	IR (KSH)
6a	1 + RSH 1.756 (18.2) + 0.980 (20.4)	25°	[R ₂ PH ₂]Cl (9) + [R ₂ P(SSR) ₂]Cl (10) 0.896 (9.1) 1.734 (9.1)	Subl. (8x)	IR, NMR
b	2.630 (18.2)	110° 30 m	RCl + R ₂ P(S)SR (7b) 0.460 (9.1) 1.265 (9.0)	f. V.	IR, NMR, MSp.
c	10 + H ₂ O 1.734 (9.1) + 0.180 (10)	20° 3 m	R ₂ P(O)SR 100%	-	NMR
d	10 + ROH 0.380 (2.0) + 0.364 (11.4)	20° 3 d	R ₂ P(O)SR 100%	-	NMR
e	10 + ROH 0.306 (1.6) + 0.364 (11.4)	20° 3 d	R ₂ P(O)SR 100%	-	NMR

*) Lösungsmittel 10 ccm Diäthyläther.

leicht flüchtiger Produkte (Überschuß an Mercaptan und **9**) ermöglichten²⁷⁾. Einzelangaben zu den Versuchen sind in Tab. 8 zusammengestellt. Dampfdrucke wurden mittels eines Spiegel-Quarzs spiralmanometers²⁸⁾ (**2a**) bzw. oberhalb Raumtemperatur mittels eines Isoteniskopes²⁹⁾ (**2b** und **4a**) unmittelbar (**4a**) oder nach der Druckkompensationsmethode gemessen, Temperaturen innerhalb der Proben mittels eines geeichten Widerstandsthermometers. Schmelzpunkte wurden nach *Stock*³⁰⁾ bestimmt.

Spektrometer: NMR-, IR-, Raman- und Massenspektren wurden mit Geräten der Firmen Perkin-Elmer & Co. (Typ R 10, Feldstärke 14090 Gauß, Frequenzen 60 MHz für ¹H, 56.5 MHz für ¹⁹F und 24.3 MHz für ³¹P), Beckman Instruments GmbH (Typ IR-10), Coderg, Frankreich, (Typ PHI) in Verbindung mit einem He-Ne-Laser der Firma Spectra-Physics, USA, (Typ 125) und Associated Electrical Industries, Ltd., England, (Typ MS 10) aufgenommen. Sofern infolge geringer Substanzkonzentration die ³¹P-NMR-Spektren intensitätsschwach waren, wurden diese mittels eines „Computers“ (NS-544 Digital Memory Oscilloscope der Firma Northern Scientific, Inc., USA) so lange aufsummiert, bis ein deutliches Spektrum erhalten wurde.

²⁷⁾ Die Umsetzung wurde in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. G. Simon durchgeführt.

²⁸⁾ F. M. G. Johnson, Z. physik. Chem. **61**, 457 (1908).

²⁹⁾ H. Lux, „Anorganisch-chemische Experimentierkunst“, S. 471, J. A. Barth Verlag, Leipzig 1959, 2. Aufl.

³⁰⁾ A. Stock, Ber. dtsh. chem. Ges. **50**, 156 (1917).