

Zur Kenntnis der Organophosphorverbindungen, XVIII<sup>1)</sup>

## Bifunktionelle Dithiophosphinsäuren HS(S)P(R)–R'–P(R)(S)SH und einige ihrer Derivate

Klaus Diemert, Peter Haas und Wilhelm Kuchen\*

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

Eingegangen am 3. Mai 1977

Durch nucleophile Spaltung von Perthiophosphonsäureanhydriden (RPS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit Di-Grignard-reagentien XMgR'MgX können bequem bifunktionelle Dithiophosphinsäuren XS(S)P(R)–R'–P(R)(S)SX (X = H, Na, NH<sub>4</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH; R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R' = 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, [CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub> mit n = 4–10) erhalten werden. Diese können leicht in die entsprechenden Ester, Säureamide und -chloride übergeführt werden, wie an einigen Beispielen gezeigt wird. Bei der Oxidation von H<sub>4</sub>NS(S)P(R)–R'–P(R)(S)SNH<sub>4</sub> (R = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R' = [CH<sub>2</sub>]<sub>6</sub>) mit Iod, Cu<sup>2+</sup> oder Tl<sup>3+</sup> entstand ein Gemisch oligomerer Disulfane [–(S)P(R)–R'–P(R)(S)–S–S–]<sub>n</sub> (n = ca. 2–4), bei der Hydrolyse des Methylsters CH<sub>3</sub>S(S)P(R)–R'–P(R)(S)SCH<sub>3</sub> (R = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R' = 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) die bifunktionelle Monothiophosphinsäure HO(S)P(R)–R'–P(R)(S)OH.

On Organophosphorus Compounds, XVIII<sup>1)</sup>

### Bifunctional Dithiophosphinic Acids HS(S)P(R)–R'–P(R)(S)SH and Some of Their Derivatives

Bifunctional dithiophosphinic acids are easily obtained by nucleophilic fission of perthiophosphonic anhydrides (RPS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> with di-Grignard reagents XMgR'MgX. By this method numerous compounds of the type XS(S)P(R)–R'–P(R)(S)SX (X = H, Na, NH<sub>4</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH; R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R' = 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, [CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub> with n = 4–10) were prepared. These could be easily converted into the corresponding esters, amides, and -chlorides as is shown by some examples. Oxidation of H<sub>4</sub>NS(S)P(R)–R'–P(R)(S)SNH<sub>4</sub> (R = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R' = [CH<sub>2</sub>]<sub>6</sub>) with I<sub>2</sub>, Cu<sup>2+</sup>, or Tl<sup>3+</sup> gave a mixture of oligomeric disulfanes (–(S)P(R)–R'–P(R)(S)–S–S–)<sub>n</sub> (n = approx. 2–4), hydrolysis of the methyl ester CH<sub>3</sub>S(S)P(R)–R'–P(R)(S)SCH<sub>3</sub> (R = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R' = 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) gave the bifunctional monothiophosphinic acid HO(S)P(R)–R'–P(R)(S)OH.

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über Metallkomplexe von Phosphinsäuren<sup>2,3)</sup> interessierten wir uns für das Komplexbildungsvermögen bifunktioneller Dithiophosphinsäuren des allgemeinen Typs 1. So ist es z. B. denkbar, daß sich im Falle planarer oder tetraedrischer Koordination je nach Art der Brückenglieder R' mit diesen bifunktionellen Chelatbildnern Koordinationspolymere, cyclische Oligomere oder Metallkomplexe mit Ansastruktur bilden.

<sup>1)</sup> XVII. Mittel.: Kl. Diemert und W. Kuchen, Phosphorus Sulfur 3, 131 (1977).

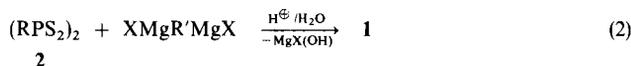
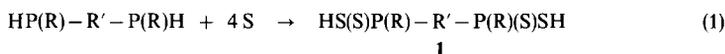
<sup>2)</sup> W. Kuchen und H. Hertel, Angew. Chem. 81, 127 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 89 (1969).

<sup>3)</sup> W. Kuchen und H. Keck, Z. Naturforsch., Teil B 31, 442 (1976).

Für entsprechende Untersuchungen benötigten wir daher ein möglichst einfaches und allgemeines Verfahren, nach dem die Säuren **1** mit den unterschiedlichsten Brückengliedern R' zugänglich waren.

Von dieser Stoffklasse sind derzeit nur einige wenige Vertreter, und zwar lediglich mit aliphatischen Brückengliedern R', bekannt<sup>4)</sup>. Diese wurden ausschließlich durch Anlagerung von Schwefel nach (1) an die entsprechenden sekundären Phosphine erhalten, die ihrerseits nur auf umständlichem Wege zugänglich waren<sup>4-9)</sup>.

Da die Perthiophosphonsäureanhydride (RPS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **2** mit Grignardreagenzien R'MgX in glatter Reaktion zu monofunktionellen Dithiophosphinsäuren RR'P(S)SH reagieren<sup>1, 10-13)</sup>, versuchten wir durch eine analoge Umsetzung mit Organobis(magnesiumhalogeniden) gemäß (2) auf ebenso einfache Weise zu den bifunktionellen Dithiophosphinsäuren **1** zu gelangen.



R = Alkyl, Aryl; R' = Alkylen, Arylen

Es zeigte sich, daß auf diesem Wege zahlreiche Säuren **1** bequem zugänglich sind<sup>12-14)</sup>, über deren Herstellung und Eigenschaften im folgenden berichtet wird.

## 1. Darstellung der bifunktionellen Säuren **1** und ihrer Salze

Gibt man allmählich eine äquimolare Menge **2** zu einer Lösung von Organobis(magnesiumbromid) in THF, so entsteht unter schwacher Erwärmung ein Reaktionsgemisch, aus dem man nach Hydrolyse die Säuren **1** als solche bzw. nach Einleiten von Ammoniakgas in Form ihrer Ammoniumsalze mit ca. 25-70% Ausbeute erhalten kann.

Wir nehmen an, daß bei dieser Reaktion gemäß (3) zunächst der Vierring in **2** durch einseitigen Angriff des Dicarbanions R'<sup>2⊖</sup> geöffnet wird und daß im Intermediärprodukt sodann bevorzugt eine weitere intramolekulare nucleophile Spaltung unter Bildung von Anionen der Säuren **1** erfolgt.

<sup>4)</sup> Vgl. P. C. Crofts in Organic Phosphorus Compounds, Bd. 6, Herausgeber G. M. Kosolapoff und L. Maier, Wiley Interscience, London, New York 1973.

<sup>5)</sup> K. Issleib und G. Döll, Chem. Ber. **94**, 2664 (1961).

<sup>6)</sup> K. Issleib und G. Döll, Z. Anorg. Allg. Chem. **324**, 259 (1963).

<sup>7)</sup> K. Issleib und H. Oehme, Z. Anorg. Allg. Chem. **343**, 268 (1966).

<sup>8)</sup> K. Issleib und D. Jacob, Chem. Ber. **94**, 107 (1961).

<sup>9)</sup> K. Issleib und H. Weichmann, Chem. Ber. **101**, 2197 (1968).

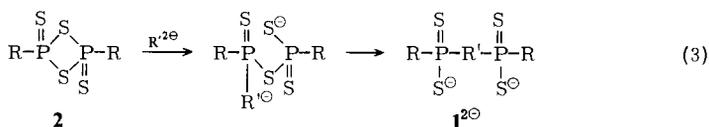
<sup>10)</sup> H. Hoffmann und G. Schumacher, Tetrahedron Lett. **1967**, 2963.

<sup>11)</sup> O. N. Grishina, L. M. Kosova und S. M. Klyuchanskaya, Zh. Obshsch. Khim. **41**, 1995 (1971) [Chem. Abstr. **76**, 34354c (1972)].

<sup>12)</sup> K. Diemert und W. Kuchen, Angew. Chem. **83**, 544 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 508 (1971).

<sup>13)</sup> K. Diemert, Dissertation, Univ. Düsseldorf 1972.

<sup>14)</sup> P. Haas, Dissertation, Univ. Düsseldorf 1975.



<b>1</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>	<b>f</b>
<b>R'</b>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>6</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>8</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>10</sub>	1,4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>

**1a–f:** R = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

**1g:** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **R'** = [CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>    **1h:** R = CH<sub>3</sub>; **R'** = 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Die nach dieser Methode dargestellten Säuren **1a–h** sind farblose kristalline Substanzen, die sich leicht in vielen organischen Lösungsmitteln, weniger gut hingegen in Wasser lösen.

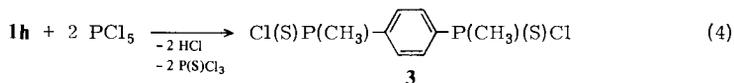
Die in obiger Reihe fehlenden Säuren mit R = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> und **R'** = [CH<sub>2</sub>]<sub>7</sub> bzw. [CH<sub>2</sub>]<sub>9</sub> fielen zumeist als weniger gut definierbare Öle an. Zur Charakterisierung wurden diese Rohsäuren daher durch Neutralisation ihrer wäßrigen Lösungen bzw. durch Einleiten von Ammoniakgas bzw. Trimethylamin in ihre benzolische Lösung in die kristallinen Natrium- oder Ammoniumsalze übergeführt. Im Gegensatz zu den freien Säuren **1** zersetzen sich die Salze auch bei längerer Aufbewahrung nicht merklich<sup>15)</sup>. Wegen ihrer guten Wasserlöslichkeit, besonders nach vorhergehender Benetzung mit wenig Ethanol oder Aceton, erweisen sie sich als besonders geeignet zur Herstellung der wasserunlöslichen Metallkomplexe von **1**<sup>16)</sup>.

Auffällig ist die starke Schaumbildung, die sich in einigen Fällen beim Schütteln der wäßrigen Salzlösungen zeigt, ein Effekt, der sich aus ihrem Detergentien ähnlichen Aufbau erklärt.

## 2. Reaktionen der Säuren **1** bzw. ihrer Salze

Umsetzungen von **1** bzw. ihrer Salze seien an einigen Beispielen aufgezeigt.

So entstand beim Erwärmen von **1h** mit PCl<sub>5</sub> in Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform das bifunktionelle Säurechlorid **3**.



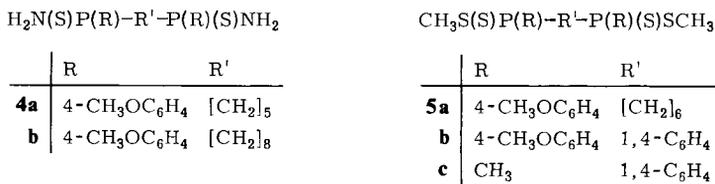
Auf analoge Weise wurden die Säuren **1b** und **d** in ihre Säurechloride übergeführt, die allerdings nicht isoliert, sondern durch Behandeln mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak<sup>17)</sup> in die Säureamide **4** umgewandelt wurden. Umsetzung des Ammoniumsalzes von **1c** bzw. des Trimethylammoniumsalzes von **1h** mit Methyljodid gab die Methylester **5**, die wie das Säurechlorid **3** und die Amide **4a, b** jeweils zwei chirale Phosphoratome enthalten. In allen diesen Fällen sollte demnach bei der Synthese ein Gemisch von Racemat und Mesoform entstehen, Komponenten, die sich im allgemeinen durch deutlich unterschiedliche Schmelzpunkte auszeichnen. Im Falle von **3** und **4** konnte durch mehrfache Kristallisation der ursprünglich weite Schmelzbereich stark eingengt werden, allerdings nur unter beträchtlicher Ausbeuteverminderung. Die Ester **5** schmolzen

<sup>15)</sup> L. Maier in Topics in Phosphorus Chemistry, Bd. 2, S. 72, Herausgeber M. Grayson und E. J. Griffith, Interscience Publ., New York 1965.

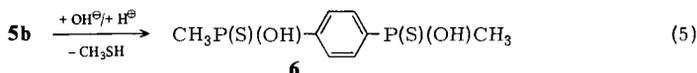
<sup>16)</sup> P. Haas, K. Diemert und W. Kuchen, Veröffentlichung in Vorbereitung.

<sup>17)</sup> K. Sasse in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. XII/1, S. 286, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963.

zunächst jeweils innerhalb eines Intervalls von ca. 30°C. Durch wiederholte Kristallisation aus Hexan konnte **5c** schließlich als relativ scharf schmelzende Substanz vom Schmp. 128–132°C erhalten werden, von der wir annehmen, daß es sich um eine der weitgehend reinen Formen, also Racemat oder Mesoform, handelt.



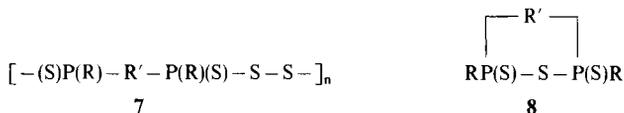
Der Methylester **5b**, der auch durch mehrstündiges Kochen der Säure **1f** mit wasserfreiem Methanol zugänglich war<sup>18)</sup>, ließ sich mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung von KOH nach (5) in die zwischen 173 und 184°C schmelzende bifunktionelle Thiophosphinsäure **6** überführen<sup>19)</sup>, die nach IR-spektroskopischen Befunden, analog den monofunktionellen Thiophosphinsäuren  $\text{RR}'\text{P}(\text{S})\text{OH}$ , fast ausschließlich in der Thionoform vorliegt<sup>20)</sup>.



### 3. Oligomere Thiophosphoryldisulfane [-(S)P(R)-R'-P(R)(S)-S-S-]<sub>n</sub>

Monofunktionelle Dithiophosphinsäuren  $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{SH}$  oder deren Alkalisalze werden durch Iod,  $\text{Cu}^{2\oplus}$ - bzw.  $\text{Tl}^{3\oplus}$ -Ionen glatt zu Bis(thiophosphoryl)disulfanen  $\text{R}_2\text{P}(\text{S})-\text{S}-\text{S}-\text{P}(\text{S})\text{R}_2$  oxidiert, wobei in den letzteren Fällen gleichzeitig oligomere Metall(I)-dithiophosphinato-Komplexe  $[\text{R}_2\text{PS}_2\text{M}]_n$  entstehen<sup>21-23)</sup>.

Überträgt man diese Reaktion auf bifunktionelle Säuren **1**, so ist das Auftreten kompliziert zusammengesetzter Substanzgemische zu erwarten. Im günstigsten Falle ist bei genügender Kettenlänge und Flexibilität von R' ausschließlich ein cyclisches Monomeres **7** mit  $n = 1$  zu erwarten, anderenfalls sollten Gemische cyclischer Oligomere ( $n = 2, 3, \dots$ ) bzw. lineare Polymere ( $n = x$ ) resultieren. Da außerdem die prochiralen Gruppen  $-\text{R}'\text{P}(\text{S})\text{S}^\ominus$  bei der Oxidation in die chiralen Struktureinheiten  $-\text{R}'\text{P}(\text{S})\text{S}-$  übergeführt werden, sind zusätzlich noch stereoisomere Formen von **7** zu erwarten, deren Zahl mit wachsendem  $n$  schnell ansteigt. Eine Auftrennung des Reaktionsgemisches dürfte hierdurch zusätzlich noch erschwert werden.



<sup>18)</sup> T. R. Hopkins und P. W. Vogel, J. Am. Chem. Soc. **78**, 4447 (1956).

<sup>19)</sup> Zur Struktur sowie den Derivaten und Metallkomplexen von **6** vgl. B. Höhn, Dissertation, Univ. Düsseldorf 1976.

<sup>20)</sup> Vgl. L. C. Thomas, Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds, Heyden & Sons Ltd., London - New York - Rheine 1974, und dort zitierte Literatur.

<sup>21)</sup> H. Mayatepek, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1968.

<sup>22)</sup> W. Kuchen und H. Mayatepek, Chem. Ber. **101**, 3454 (1968).

<sup>23)</sup> W. Kuchen, K. Strolenberg und J. Metten, Chem. Ber. **96**, 1733 (1963).

Nichtsdestoweniger haben wir die Oxidation des Ammoniumsalzes von **1c** näher untersucht. Bei dessen Umsetzung mit  $KI_3$  in wäßriger Lösung entstand ein farbloses Produkt der Zusammensetzung **7** ( $R = 4-CH_3OC_6H_4$ ,  $R' = [CH_2]_6$ ), Schmp. ca.  $80-120^\circ C$ , dessen mittlere Molmasse  $\bar{M}$  sich auf ca. 1180 belief, entsprechend  $\bar{n} = ca. 2.4$ . Oxidiert man unter sonst analogen Bedingungen durch Zugabe von  $Cu^{2\oplus}$ - bzw.  $Tl^{3\oplus}$ -Ionen<sup>24)</sup>, so entstehen neben unlöslichen und höchstwahrscheinlich polymeren Metall(I)-Komplexen der Zusammensetzung  $[S_2P(R)R'P(R)S_2M_2]$  ( $M = Cu^I, Tl^I$ ) auch in diesem Falle oligomere Disulfane der Zusammensetzung **7**, die ebenfalls im Bereich  $80-120^\circ C$  schmelzen, die sich jedoch durch einen höheren Assoziationsgrad ( $\bar{n} = ca. 2.7$  bzw.  $3.7$ ) vom Produkt der entsprechenden Oxidationsreaktion mit Iod unterscheiden. Wir fassen die Produkte **7** als ein Gemisch von Substanzen mit unterschiedlichem  $n$  auf, dessen Auftrennung allerdings noch nicht gelang.

Wir nehmen an, daß sich bei der Oxidation mit den Metall-Ionen intermediär  $Cu^{II}$ - und  $Tl^{III}$ -Komplexe der Säure **1c** bilden, die sich sodann in einer inneren Redoxreaktion sehr schnell über radikalische Zwischenstufen u. a. zu **7** zersetzen<sup>22, 25)</sup>. Die für **7** in beiden Fällen beobachtete unterschiedliche Molmassenverteilung steht dabei möglicherweise mit einer verschiedenartigen Koordinationsgeometrie des Intermediärkomplexes in Zusammenhang.

#### 4. Spektroskopische Untersuchungen

Die oben angegebenen Konstitutionen werden durch die Spektren erhärtet. Eine ausführliche Diskussion der IR-, NMR- und Massen-Spektren findet sich in Lit.<sup>13, 14)</sup>. Einige signifikante Punkte seien jedoch hier erwähnt:

Wie die monofunktionellen Dithiophosphinsäuren sind auch die Säuren **1** über offensichtlich nur schwache Wasserstoffbrücken assoziiert<sup>26)</sup>.

In den IR-Spektren (kapillar bzw. KBr) dominiert nämlich die von der assoziierten SH-Valenzschwingung hervorgerufene scharfe Absorptionsbande bei ca.  $2520$  bis  $2550\text{ cm}^{-1}$ <sup>23, 26)</sup>.

Bei Lösungen der Säure **1h** in Chloroform nimmt jedoch im untersuchten Konzentrationsbereich von  $0.15-0.015\text{ mol l}^{-1}$  mit zunehmender Verdünnung die Absorptionsbande der freien SH-Valenzschwingung unter gleichzeitiger geringfügiger Verschiebung nach  $2560\text{ cm}^{-1}$  an Intensität zu, während die der assoziierten SH-Valenzschwingung synchron abnimmt. Ähnlich wie im Falle der monofunktionellen Dithiophosphinsäuren nimmt also auch hier mit steigender Verdünnung die Assoziation über Wasserstoffbrücken ab. Osmometrische Messungen an wesentlich verdünnten Lösungen ( $0.75-1.7 \times 10^{-4}\text{ mol l}^{-1}$ ) der Säuren **1b-e** in Chloroform ergeben dementsprechend für diesen Konzentrationsbereich den Monomeren entsprechende Molmassen. Ob unter diesen Bedingungen allerdings nicht doch noch eine, in den betrachteten Fällen sterisch durchaus mögliche intramolekulare Assoziation erfolgt, kann derzeit noch nicht entschieden werden.

In den Massenspektren der schwerflüchtigen und thermisch nicht sehr beständigen Säuren **1** beobachtet man das Molekül-Ion in jeweils nur geringer relativer Intensität. Wesentlich intensiver tritt dieses jedoch in den Spektren der thermisch beständigeren

<sup>24)</sup> Unter Mitarbeit von cand. chem. J. Norhausen.

<sup>25)</sup> I. R. Wasson, Inorg. Chem. **10**, 1531 (1971).

<sup>26)</sup> G. Allen und R. O. Colclough, J. Chem. Soc. **1957**, 3912.

Säureester bzw. -amide auf. In den Spektren der Ammoniumsalze entspricht stets der Peak größter Masse dem der freien Säure oder dem eines Cyclisierungsproduktes **8**, das durch thermische oder elektronenstoßinduzierte Reaktion entstanden sein kann<sup>27)</sup>.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden im offenen Röhrchen bestimmt und sind nicht korrigiert. – IR-Spektren: Gitterspektrograph der Firma Perkin-Elmer, Typ 521. – NMR-Spektren: Multi-kernspektrometer HX-60 der Firma Bruker-Physik AG, Rheinstetten, für <sup>1</sup>H-Spektren (TMS als innerer Standard, in CDCl<sub>3</sub> bzw. D<sub>2</sub>O) und <sup>δ</sup><sup>31</sup>P-Werte. Letztere wurden durch <sup>1</sup>H-<sup>{</sup><sup>31</sup>P}-Heterokernentkopplung bestimmt. Dabei diente (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>P als innerer Sekundärstandard, dessen Wert <sup>δ</sup><sup>31</sup>P gegen 85proz. Phosphorsäure zu 140,4 ppm angesetzt wurde. Die chemischen Verschiebungen sind positiv definiert für zunehmende Resonanzfrequenzen. – Massenspektren: Varian MAT CH-5, Direkteinlaß. – Molmassen: Dampfdruckosmometer der Fa. H. Knauer, Berlin, mit Universalmeßsonde, Lösungsmittel CHCl<sub>3</sub> (37°C).

*Ausgangsverbindungen:* Die Perthiophosphonsäureanhydride (4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>28)</sup>, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>29)</sup> und (CH<sub>3</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>29)</sup> wurden nach Literaturangaben hergestellt. Die Organobis(magnesiumhalogenide) wurden aus den  $\alpha,\omega$ -Dibromalkanen bzw. *p*-Phenylendibromid nach modifizierten Vorschriften von *Lukes* und *Blaha*<sup>30)</sup> bzw. *Sander*<sup>31)</sup> sowie *Kharasch* und *Reinmuth*<sup>32)</sup> hergestellt. Hierbei wurde nach folgender allgemeiner Vorschrift unter Stickstoff und strengem Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet:

Zu 0,55 mol Magnesiumspänen, suspendiert in 20 ml THF, gibt man zunächst ca. 5–10 g von insgesamt 0,25 mol des  $\alpha,\omega$ -Dibromids und wartet unter ständigem Rühren das Einsetzen der Reaktion ab. Hierzu muß gegebenenfalls gelinde erwärmt werden. Sodann wird das restliche Dibromid, gelöst in 200 ml THF, derart zugegeben, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches 60°C nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe erhitzt man noch ca. 10 min zum Rückfluß und drückt die Grignardlösung bzw. Suspension mittels eines N<sub>2</sub>-Stromes vom nicht umgesetzten Magnesium ab. Die acidimetrische Gehaltsbestimmung<sup>33)</sup> ergab in allen Fällen einen ca. 90proz. Umsatz. Bei der anschließenden Umsetzung mit Perthiophosphonsäureanhydrid wurde davon ausgegangen, daß sich ausschließlich das Organobis(magnesiumbromid) gebildet hatte.

### *Herstellung der Säuren 1 und ihrer Derivate*

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1:* Zu der noch warmen Grignardlösung gibt man unter Stickstoff und strengem Feuchtigkeitsausschluß portionsweise eine äquimolare Menge des Perthiophosphonsäureanhydrids und erhitzt sodann 1,5 h zum Rückfluß. Nach Abkühlen und Zusatz von 250 ml Ether leitet man solange trockenes Chlorwasserstoffgas in kräftigem Strom ein, bis dieses nicht mehr absorbiert wird. Sodann setzt man unter Eiskühlung 100 ml Wasser zu, trennt die organische Phase ab, schüttelt mit Ether aus und trocknet die vereinigten

<sup>27)</sup> H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams in *Mass Spectroscopy of Organic Compounds*, Holden-Day, Inc., San Francisco 1967.

<sup>28)</sup> H. Z. Lecher, R. A. Greenwood, K. C. Whitehouse und T. H. Chao, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 5018 (1956).

<sup>29)</sup> *Farbenfabriken Bayer A.-G.* (Erf. R. Cölln und G. Schrader), DBP 1099 535 (16. Febr. 1961); [*Chem. Abstr.* **56**, 2473 a (1962)].

<sup>30)</sup> R. Lukes und K. Blaha, *Chem. Listy* **46**, 684 (1952).

<sup>31)</sup> M. Sander, *Chem. Ber.* **95**, 473 (1962).

<sup>32)</sup> M. Kharasch und O. Reinmuth in *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, Prentice Hall Inc., New York 1954.

<sup>33)</sup> K. Nützel in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. XIII/2a, S. 521, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

organischen Phasen mit  $\text{MgSO}_4$ . Beim Eindampfen i. Wasserstrahlvak. und Abziehen der bei  $10^{-2}$  Torr bis  $50^\circ\text{C}$  flüchtigen Anteile bleiben die Dithiophosphinsäuren als Öle zurück, die in einigen Fällen nach mehreren Tagen allmählich kristallin erstarren, ein Vorgang, der durch Verreiben mit z.B. Ether oder Methanol beschleunigt werden kann. Spezielle Reinigungsverfahren sind bei den einzelnen Säuren **1** angegeben.

*Ammonium- bzw. Trimethylammoniumsalze von 1*: Trockenes Ammoniakgas bzw. Trimethylamin wird in langsamem Strom auf eine benzolische Lösung der Roh- bzw. reinen Säure geleitet. Hierbei fallen die Salze aus, deren Abscheidung anschließend durch langsamen Zusatz etwa des gleichen Volumens Ligroin ( $60-80^\circ\text{C}$ ) vervollständigt werden kann. Man saugt die farblosen Kristalle ab, wäscht mehrfach mit Benzol und trocknet i. Vak.

*1,4-Butandiylobis(4-methoxyphenyldithiophosphinsäure) (1a)*: Farblose Kristalle aus Benzol, Schmp.  $126.5-128^\circ\text{C}$ , Ausb. 48%. —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$  3:1):  $\delta = 61.2$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4$  (462.6) Ber. P 13.39 S 27.72 Gef. P 13.34 S 27.43

*Ammoniumsalz*: Aus der reinen Säure, Ausb. quantitativ, Schmp.  $211-213^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4$  (496.6) Ber. P 12.42 S 25.72 Gef. P 12.19 S 25.17

*Trimethylammoniumsalz*: Aus der reinen Säure, Ausb. quantitativ, Schmp.  $196-198^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4$  (580.9) Ber. P 10.66 S 22.07 Gef. P 10.51 S 21.85

*1,4-Butandiylobis(phenyldithiophosphinsäure) (1g)*: Die Rohsäure wird analog **1b** gereinigt, beim Ansäuern der alkalischen Phase fällt die Säure in fester Form aus. Farblose Kristalle aus Benzol, Schmp.  $134-136^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>7)</sup>  $136.5-137.5^\circ\text{C}$ , Ausb. 54%.

*1,5-Pentandiylobis(4-methoxyphenyldithiophosphinsäure) (1b)*: Durch Lösen der Rohsäure in verd. Alkalilauge, mehrfaches Ausschütteln mit Ether und Ansäuern der wäßrigen Phase. Es scheidet sich ein farbloses Öl ab, das beim Verreiben mit Ether kristallin erstarrt. Farblose Kristalle aus Benzol/Ether, Schmp.  $80-82^\circ\text{C}$ , Ausb. 40%. — MS (20 eV):  $m/e = 476$  (2%;  $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4$  (476.6) Ber. P 12.99 S 26.90 Gef. P 12.91 S 26.75  
Molmasse 475, Säureäquivalentgewicht 470.8

*Ammoniumsalz*: Aus der reinen Säure, Ausb. quantitativ, Schmp.  $216-217^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4$  (510.6) Ber. P 12.12 S 25.11 Gef. P 12.10 S 25.14

*1,5-Pentandiylobis(4-methoxyphenylthiophosphinsäureamid) (4a)*: 10 mmol **1b** in 50 ml trockenem  $\text{CHCl}_3$  werden mit 25 mmol  $\text{PCl}_5$  5 h zum Rückfluß erwärmt. Nach Einengen extrahiert man den Rückstand mit Hexan, dampft den Extrakt ein und erwärmt den Rückstand mit 50 ml konz. wäßrigem Ammoniak 4 h auf  $40^\circ\text{C}$ . Der entstandene Kristallbrei wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp.  $128-130^\circ\text{C}$ , Ausb. 34%. — MS (70 eV):  $m/e = 442$  (67%,  $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$  (442.5) Ber. N 6.33 P 13.99 S 14.99 Gef. N 6.29 P 13.92 S 14.44

*1,6-Hexandiylobis(4-methoxyphenyldithiophosphinsäure) (1c)*: Durch Verreiben der Rohsäure mit Methanol. Farblose Kristalle aus Xylol, Schmp.  $106-108^\circ\text{C}$ , Ausb. 35%. — MS (70 eV):  $m/e = 490$  (22%,  $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4$  (490.2) Ber. P 12.68 S 26.10 Gef. P 12.55 S 25.80  
Molmasse 487, Säureäquivalentgewicht 497

*Ammoniumsalz*: Aus der reinen Säure, Ausb. quantitativ, Schmp.  $218-220^\circ\text{C}$  (Zers., geschlossenes Röhrchen). — MS (70 eV):  $m/e = 490$  (10%,  $\text{M}^+ - 2\text{NH}_3$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4$  (524.3) Ber. P 11.83 S 24.40 Gef. P 11.70 S 24.50

**1,6-Hexandiylbis(4-methoxyphenyldithiophosphinsäure-methylester) (5a):** 10 mmol des Ammoniumsalzes von **1c** und 10 ml  $\text{CH}_3\text{I}$  werden 1 h in 100 ml wasserfreiem Dioxan auf  $50^\circ\text{C}$  erwärmt. Das entstandene  $\text{NH}_4\text{I}$  wird abfiltriert, die Lösung eingeeengt, der Rückstand mit  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen und die rotbraune Lösung mehrfach mit 10proz. wäßriger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung ausgeschüttelt. Nach Trocknen der organischen Phasen mit  $\text{MgSO}_4$  wird erneut eingeeengt, der Rückstand mit wenig Methylenchlorid aufgenommen und chromatographisch gereinigt (Kieselgel 0.2–0.5 mm,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Eluans). Hierbei bleiben die Nebenprodukte in der oberen Säulenzone zurück, das wasserklare Eluat wird eingedampft, der Rückstand erstarrt nach längerem Stehenlassen kristallin. Wachsartige farblose Kristalle, Schmelzbereich  $77\text{--}106^\circ\text{C}$ , löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, Ausb. 59%. — MS (70 eV):  $m/e = 518$  (50%,  $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4$  (518.3) Ber. P 11.98 S 24.79 Gef. P 11.65 S 24.55 Molmasse 519

$[-P(S)(R)-[CH_2]_6-P(S)(R)-S-S-]_n$  (7)

a) *Aus dem Ammoniumsalz von 1c durch Oxidation mit Iod:* 10 mmol Ammoniumsalz in 200 ml Wasser werden langsam unter Rühren in eine Lösung von 10 mmol  $\text{I}_2$  in 250 ml Wasser getropft. Der Niederschlag wird abgesaugt und zunächst mit 5proz. KI-Lösung, sodann mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wird das Rohprodukt in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 ml) an Kieselgel (0.2 bis 0.5 mm,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Eluans) chromatographiert. Das Eluat des in einer gelben Zone wandernden Produkts wird eingeeengt und langsam mit Ligroin ( $30\text{--}50^\circ\text{C}$ ) versetzt. Hierbei flockt ein hellgelber Körper aus, der i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 61%, leicht löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4$  (488.4) Ber. P 12.68 S 26.26 Gef. P 12.50 S 25.90 Molmasse 1180

b) *Durch Oxidation mit  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen:* 10 mmol des Ammoniumsalzes von **1c**, gelöst in 200 ml Wasser, werden langsam unter Rühren in eine Lösung von 10 mmol  $\text{CuSO}_4$  in 200 ml Wasser getropft. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und 5 h mit heißem  $\text{CHCl}_3$  extrahiert. Der Extrakt wird auf ca. 100 ml eingeeengt, unter Rühren in 200 ml Diäthyläther getropft und der entstandene Niederschlag abgesaugt. Dieser wird getrocknet, in 50 ml  $\text{CHCl}_3$  gelöst und an Kieselgel (0.2–0.5 mm, Eluans  $\text{CHCl}_3$ ) chromatographiert. Aufarbeitung und Eigenschaften wie vorstehend. Ausb. 47%.

Gef. P 12.43 S 25.87 Molmasse 1321

c) *Durch Oxidation mit  $\text{Ti}^{3+}$ -Ionen:* 15.1 mmol des Ammoniumsalzes von **1c** in 200 ml Wasser werden langsam unter Rühren zu einer Lösung von 10 mmol  $\text{TiCl}_3$  in 200 ml Wasser getropft. Der entstandene Niederschlag wird nach einiger Zeit abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Sodann schüttelt man ihn während 6 h mit ca. 200 ml Dioxan, filtriert von Ungelöstem ab, engt das Filtrat auf 100 ml ein und tropft das Konzentrat unter Rühren in 200 ml Ether. Weitere Reinigung wie vorstehend. Ausb. 62%.

Gef. S 25.80 Molmasse 1830

**Dinatrium-1,7-heptandiylbis(4-methoxyphenyldithiophosphinat)-hexahydrat:** Die ölartige Rohsäure (**1**,  $\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}' = [\text{CH}_2]_7$ ) wird mit Natronlauge neutralisiert, das Neutralisat eingeeengt und das resultierende viskose Öl mit Ether/Aceton (2:1 Vol.) bis zur Kristallisation geschüttelt. Farblose Kristalle, Schmp.  $71\text{--}75^\circ\text{C}$ , Ausb. 42%, leicht löslich in Wasser, Aceton und Methanol.

$\text{Na}_2\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (656.7) Ber. P 9.45 S 19.50 Gef. P 9.21 S 19.28

Gew.-Verlust (1 Torr,  $50^\circ\text{C}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ): 16.38%, Ber. bei Abgabe von  $6\text{H}_2\text{O} = 16.47\%$ .

**1,8-Octandiylbis(4-methoxyphenyldithiophosphinsäure) (1d):** Die Rohsäure wird, wie für **1b** beschrieben, gereinigt. Farblose Kristalle aus Isopropylalkohol, Schmp.  $77\text{--}78^\circ\text{C}$ , Ausb. 32%. — MS (20 eV):  $m/e = 518$  (5%,  $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4$  (518.7) Ber. P 11.94 S 24.72 Gef. P 11.90 S 24.66  
Molmasse 520, Säureäquivalentgewicht 517

*Ammoniumsalz*: Aus der reinen Säure **1d**, quantitativ, Schmp. 215–216°C (Zers., geschlossenes Röhrchen). – MS (20 eV):  $m/e = 518$  (43%,  $M^+ - 2NH_3$ ).

$C_{22}H_{38}N_2O_2P_2S_4$  (552.7) Ber. P 11.20 S 23.20 Gef. P 11.15 S 23.05

*1,8-Octandiylbis(4-methoxyphenylthiophosphinsäureamid) (4b)*: Analog **4a**, farblose Kristalle, Schmp. 102–104°C, Ausb. 17%. – MS (70 eV):  $m/e = 484$  (36%,  $M^+$ ).

$C_{22}H_{34}N_2O_2P_2S_2$  (484.4) Ber. N 5.77 P 12.73 S 13.17 Gef. N 5.51 P 12.63 S 13.07

*Dinatrium-1,9-nonandiylbis(4-methoxyphenyldithiophosphinat)-hexahydrat*: Darstellung wie bei der Umsetzung von **1** ( $R = 4-CH_3OC_6H_4$ ,  $R' = [CH_2]_7$ ) (s. oben). Kristallisation erfolgt nach längerem Schütteln mit Ether/Essigester (4 : 1 Vol.) unter Zusatz von wenig Aceton. Farblose Kristalle, Schmp. 64–66°C, Ausb. 78%, leicht löslich in Wasser, Dioxan und Methanol.

$Na_2C_{23}H_{32}O_2P_2S_4 \cdot 6H_2O$  (684.6) Ber. P 9.06 S 18.71 Gef. P 8.90 S 18.60

Gew.-Verlust (1 Torr, 50°C,  $P_2O_5$ ): 16.03%, Ber. bei Abgabe von  $6H_2O$ : 15.78%.

*1,10-Decandiylbis(4-methoxyphenyldithiophosphinsäure) (1e)*: Die Rohsäure wird analog **1b** mit Alkali und Ether vorgereinigt, das hiernach resultierende zähe Öl mit Isopropylalkohol versetzt und unter langsamem Rühren während ca. 48 h bei Raumtemp. belassen. Hierbei scheidet sich allmählich eine geringe Menge von Kristallen ab. Man engt sodann i. Vak. bei ca. 25°C ein und beläßt unter Rühren während weiterer 24 h bei Raumtemp. Farblose Kristalle, Schmp. 82–85°C, Ausb. 25%. – MS (20 eV):  $m/e = 512$  (31%,  $M^+ - H_2S$ ).

$C_{24}H_{36}O_2P_2S_4$  (546.7) Ber. P 11.34 S 23.41 Gef. P 11.32 S 23.33  
Molmasse 542, Säureäquivalentgewicht 545

*Ammoniumsalz*: Aus der reinen Säure **1e**, Ausb. 90%, Schmp. 195–199°C (Zers., geschlossenes Röhrchen). – MS (20 eV):  $m/e = 512$  (22%,  $M^+ - (NH_4)_2S$ ).

$C_{24}H_{42}N_2O_2P_2S_4$  (580.7) Ber. P 10.67 S 22.04 Gef. P 10.53 S 21.90

*p-Phenylenbis(4-methoxyphenyldithiophosphinsäure) (1f)*: Die zunächst erhaltene Rohsäure erstarrt alsbald teilweise. Aus Isopropylalkohol/Ligroin (50–70°C) (1 : 1 Vol.) farblose Kristalle, Schmp. 115–116°C, Ausb. ca. 70%. –  $^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 53.7$ .

$C_{20}H_{20}O_2P_2S_4$  (482.5) Ber. P 12.83 S 26.57 Gef. P 12.74 S 26.55

*Trimethylammoniumsalz*: Aus der Rohsäure, Ausb. 53%, Schmp. 251–254°C.

$C_{26}H_{38}N_2O_2P_2S_4$  (600.7) Ber. P 10.30 S 21.34 Gef. P 10.27 S 21.21

*p-Phenylenbis(4-methoxyphenyldithiophosphinsäure-methylester) (5b)*: Darstellung analog **5a** aus dem Trimethylammoniumsalz von **1f**. Blaßgelbe Kristalle aus Acetonitril, Schmp. 146 bis 155°C, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, Ausb. 91%.

$C_{22}H_{24}O_2P_2S_4$  (510.6) Ber. P 12.13 S 25.11 Gef. P 11.98 S 24.81

*p-Phenylenbis(4-methoxyphenylthiophosphinsäure) (6)*: 200 mmol **5b** werden mit 100 ml 10proz. wäßrigem Kaliumhydroxid und 10 ml Methanol 20 h zum Rückfluß erwärmt. Die entstandene klare Lösung wird unter Eiskühlung mit verd. Salzsäure angesäuert (pH 4–5), ausgeethert und filtriert. Die so vorbehandelte wäßrige Phase wird anschließend tropfenweise unter Kühlung mit ca. 40 ml konz. Salzsäure versetzt, das daraufhin ausfallende hochviskose Öl abgetrennt, mit wenig Wasser gewaschen und in wenig Methanol aufgenommen. Nach Abdestillieren des Methanols wird der Rückstand in heißem Essigester gelöst, die Lösung heiß filtriert und nach Abkühlen langsam mit Ligroin (40–60°C) bis zur Ausfällung der Säure versetzt. Farblose Kri-

stalle, Schmp. 173–184 °C, leicht löslich in Alkoholen, THF und Aceton. Ausb. 90%. —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 70.5$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2$  (450.4) Ber. P 13.75 S 14.24 Gef. P 13.59 S 14.35  
Säureäquivalentgewicht 451.8

*p*-Phenylenbis(methyldithiophosphinsäure) (**1h**): Aufarbeitung der Säure wie bei **1b**. Farblose Kristalle aus Xylol, Schmp. 176–183 °C, Ausb. 68%. —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 50.0$ .

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{P}_2\text{S}_4$  (298.4) Ber. P 20.76 S 42.98 Gef. P 20.84 S 42.49 Säureäquivalentgewicht 303

*p*-Phenylenbis(methyldithiophosphinsäure-methylester) (**5c**): Darstellung analog **5a** aus 66 mmol **1h** und 200 mmol  $\text{CH}_3\text{I}$ . Blaßgelbe Kristalle aus Xylol/Ligroin (100–125 °C) (1 : 1 Vol.), Schmp. 128–132 °C, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 58.1$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{P}_2\text{S}_4$  (325.4) Ber. P 18.98 S 39.29 Gef. P 18.86 S 39.17 Molmasse 325

*p*-Phenylenbis(methylthiophosphinylchlorid) (**3**): 16 mmol **1h** werden mit 40 mmol  $\text{PCl}_5$  in 50 ml Chloroform 5 h zum Rückfluß erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand mehrfach mit heißem Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden auf –30 °C abgekühlt und die dabei ausfallenden farblosen Kristalle abfiltriert und aus Ligroin (100–125 °C) umkristallisiert, Schmp. 140–141 °C, Ausb. 51%.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{S}_2$  (303.2) Ber. Cl 23.38 P 20.43 S 21.15 Gef. Cl 23.23 P 20.36 S 20.93

[143/77]