

Über die (Dimethylamido)dithiomethylphosphonsäure und ihre Salze

Fritz Seel* und Günter Zindler

Fachrichtung Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes,
D-6600 Saarbrücken

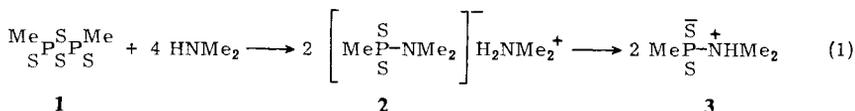
Eingegangen am 1. August 1979

Die Titelverbindung **3**, die eine betain-artige Struktur besitzt, und ihre Metallderivate (Cu,Ag,Tl)L, (Co,Ni,Zn,Cd)L₂, NiL₂·2Py und CoL₃ (L = Anion von **3**) wurden aus dem Dimethylammonium-Salz **2** dargestellt, das leicht aus **1** und Dimethylamin zu erhalten ist. Die Kristallstruktur von NiL₂ (**9**) wurde aus Röntgenbeugungsdaten ermittelt. **2** wird in wäßriger Lösung durch Iod zum Disulfanderivat **21** oxidiert. Schwefel- bzw. Selenwasserstoff und Methylmercaptan verdrängen die Dimethylaminogruppe von **2** unter Bildung der Dimethylammoniumsalze **22**, **23**, **24** der Trithio-, Dithioseleno- und Methyl-trithiomethylphosphonsäure.

Formation and Characterization of (Dimethylamido)dithiomethylphosphonic Acid and its Salts

The title compound **3**, which exhibits a betaine-like structure, and its metal derivatives (Cu,Ag,Tl)L, (Co,Ni,Zn,Cd)L₂, NiL₂·2Py, and CoL₃ (L = anion of **3**) have been obtained from the dimethylammonium salt **2**, which is readily accessible from **3** and dimethylamine. The crystal structure of NiL₂ (**9**) was solved with X-ray diffraction data. In an aqueous solution, **2** is oxidised by iodine to give the sulfane derivative **21**. Hydrogen sulfide, hydrogen selenide and methylmercaptan readily substitute the dimethylamino group of **2** to yield the dimethylammonium salts **22**, **23**, **24** of trithio-, dithioseleno-, and methyl trithiomethylphosphonic acids.

Anlaß zu dieser Untersuchung war die Beobachtung¹⁾, daß Dimethylammoniumdithiomethylphosphonat nach offensichtlicher thermischer Zersetzung mit Nickel(II)-Salzen in wäßriger Lösung das Nickelderivat der Titelverbindung **3** ergibt. Die übersichtliche Synthese des Dimethylammonium-Salzes **2** der Säure **3** gelang uns durch Umsetzung des Anhydrids (MePS₂)₂ **1** der Dithiomethylphosphonsäure mit flüssigem Dimethylamin im Überschuß unter dessen Dampfdruck bei Raumtemperatur nach Gleichung (1).



(Auf entsprechende Weise haben bereits *Fluck* und *Binder*²⁾ weitere Ammoniumsalze von Alkyl- und Arylamidodithiophosphonsäuren hergestellt.)

Das ³¹P-NMR-Signal von **2** zeigte in Dimethylamin-Lösung infolge PCH- und PNCH-Spinnkopplung die vorherzusehende Multipllettstruktur. Im ¹H-NMR-Spektrum

traten die beiden erwarteten Dubletts im Intensitätsverhältnis 1:2 auf. Aus den Spektren erhaltene Kernresonanzparameter des Anions von **2** in Dimethylamin sind: $\delta(\text{P}) = -89.4$, $\tau(\text{H}_3\text{CP}) = 8.14$, $\tau(\text{H}_3\text{CNP}) = 7.4$ (bez. auf 85proz. Phosphorsäure und TMS extern), $J(\text{HCP}) = 18.8$ Hz, $J(\text{HCNP}) = 14.2$ Hz.

Die freie Säure **3** konnte durch Kationenaustausch und Gefriertrocknen des Eluates hergestellt werden. Die ^{31}P -NMR-Spektren gesättigter Lösungen zeigten ein verbreitertes Signal bei $\delta = -11.9$. Dessen starke Verschiebung gegenüber dem des Salzes **2** deutet darauf, daß die Säure in wäßriger Lösung ebenso wie die Amidosulfonsäure im festen Zustande in der Betainform **3** vorliegt. Im Einklang mit dieser Vorstellung steht, daß die potentiometrische Titration von **3** mit Natronlauge den $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wert 4.2 ergab. **3** ist demnach eine wesentlich schwächere Säure als die Diethylthiophosphinsäure ($\text{p}K_{\text{S}} = 1.71^3$). Das IR-Spektrum der festen Säure **3** zeigte bei 2730, 2620 und 2420 cm^{-1} drei Banden, die in den Spektren von **2** und den Metallkomplexen von **3** fehlen. Im Hinblick darauf, daß für $\text{Et}_2\text{PS}_2\text{H}$ eine Absorption bei 2600 cm^{-1} angegeben ist⁴) und Thiole allgemein im Bereich von 2550–2600 cm^{-1} absorbieren, ist anzunehmen, daß **3** im festen Zustande in der Thiol-Form vorliegt oder daß eine Wasserstoffbrücke zwischen N und S besteht.

Ebenso wie von Dialkyldithiophosphinsäuren^{5,6}) leiten sich von **3** in polaren und unpolaren Lösungsmitteln schwer- bzw. unlösliche koordinationspolymere Salze einwertig

Tab. 1. Charakteristische spektroskopische Daten von Dithiomethylphosphonaten, Extinktionskoeffizienten in $\text{l/mol} \cdot \text{cm}$

	IR-Banden des $\text{N}_\text{C}\text{PS}_2$ -Gerüsts	VIS-Banden		Lösungsmittel
3 HL	665, 550, 525			
2 $[\text{Me}_2\text{NH}_2]\text{L}$	665, 612, 501			
4 CuL	670, 570, 465, 334			
5 AgL	665, 585, 475, 332			
6 TlL	670, 598, 495, 365			
7 ZnL ₂	685, 585, 505, 372			
8 CdL ₂	679, 595, 485, 372			
9 NiL ₂	688, 585, 470	14200, 18600	85, 104	C_6H_6
10 NiL ₂ ^a		13700, 17760	83, 97	CCl_4
11 NiL ₂ ^b		14500, 19100	75, 90	EtOH
12 NiL ₂ ^c		14750, 18400	89, 116	C_6H_6
13 NiL ₂ ^d		14300, 18750	107, 134	C_6H_6
14 NiL ₂ Py ₂		14490	33	Py
15 NiL ₂ ^a Py ₂		14000	14	EtOH
16 NiL ₂ ^b Py ₂		14600	18	Py
17 CoL ₂		15150	159	CCl_4
18 CoL ₂ ^a		14880	350	CCl_4
19 CoL ₃	685, 585, 510, 370	13300, 22900	518, 6540	C_6H_6
20 CuL ₂ en ₂	657, 610, 500			

$\text{L} = \begin{matrix} \text{Me} \\ \text{Me}_2\text{N} \end{matrix} \text{PS}_2$, $\text{L}^{\text{a}} = \text{Et}_2\text{PS}_2$, $\text{L}^{\text{b}} = (\text{EtO})_2\text{PS}_2$, $\text{L}^{\text{c}} = \begin{matrix} \text{Me} \\ \text{Et} \end{matrix} \text{N} \text{PS}_2$, $\text{L}^{\text{d}} = \begin{matrix} \text{Me} \\ \text{MeS} \end{matrix} \text{PS}_2$.

Py = NC_5H_5 .

ger Schwermetalle und charakteristische lösliche „innere“ Komplexsalze zwei- und dreiwertiger Metalle ab. Dargestellt wurden die in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen **4** bis **9** und **17**, in deren Formeln L für das Anion von **3** steht. Abgesehen von CoL_2 (**17**) konnten sämtliche Verbindungen aus wäßrigen Lösungen geeigneter Metallsalze durch Zugabe einer Lösung von **2** ausgefällt werden. CuL (**4**) und AgL (**5**) zersetzen sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Lediglich TIL (**6**) (Schmp. 142°C) kann aus einem Gemisch von Isopropyl- und Isobutylalkohol umkristallisiert werden. Kupfer(II)-, Eisen(III)- und Thallium(III)-Salzlösungen, die auch Sulfidschwefel oxidieren, fallen aus wäßrigen Lösungen von **2** gelbe, amorphe Polymere. Jedoch konnte das blauviolette Bis(ethylendiamin)kupfer(II)-Salz **20** der Säure **3** erhalten werden.

Der in Benzol verhältnismäßig gut lösliche Cadmiumkomplex CdL_2 (**8**) eignete sich für eine kryoskopische Molmassebestimmung. Es ergaben sich (bezogen auf das Dimer) in 0.01 bis 0.05 molaren Lösungen Assoziationsgrade von 16 bis 45%. Die Neigung zur Polymerisation ist offensichtlich eine Eigenschaft aller Übergangsmetall-dithiophosphinate und -dithiophosphonate⁷⁾.

Besonders charakteristisch ist das leicht zugängliche, tief violettblaue Nickelkomplexsalz **9**, das in Isopropylalkohol, Ether und Benzol löslich ist. Ebenso wie die Spektren der bereits bekannten Nickeldithiophosphinate **10**⁴⁾ und **11**⁵⁾ zeigt auch das VIS/UV-Spektrum von **9** zwei strukturlose Banden, die den Übergängen ${}^1\Gamma_{11} \rightarrow {}^1\Gamma_{12}$ und $\rightarrow {}^1\Gamma_{15}$ zugeordnet werden können. Die beiden Banden finden sich auch im Spektrum des gleichfalls hergestellten Nickel(II)-Derivates **12** der [Ethyl(phenyl)amido]dithiomethylphosphonsäure (vgl. Tab. 1).

Daß vier Schwefelatome quadratisch planar an ein Nickel(II)-Atom gebunden sind, und weitere Einzelheiten der in bezug auf die Dimethylaminogruppen *trans*-konfigurierten Komplexverbindung **9**, ergab die Röntgenstrukturanalyse (vgl. Abb. 1 und 2). Ebenso wie **10** und **11** (vgl. **15** und **16** in Tab. 1) addiert **9** unter Erhöhung der Koordinationszahl des Nickels auf 6 zwei Pyridinmoleküle pro Komplexmolekül: Beim Lösen des violetten Komplexes in Pyridin entsteht eine grüne Lösung, aus der bei vorsichtigem Abdampfen des Solvens lindgrünes $\text{NiL}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2$ (**14**) auskristallisiert, das sich in Benzollösung und bei längerem Stehenlassen in offenen Gefäßen unter Abspaltung von Pyridin wieder in **9** zurückverwandelt.

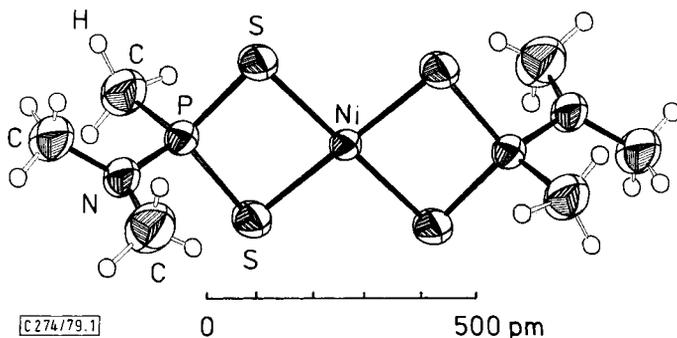


Abb. 1. Molekularstruktur von **9**

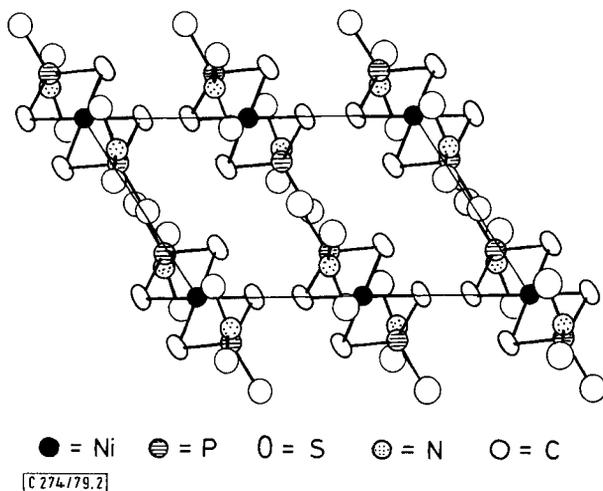


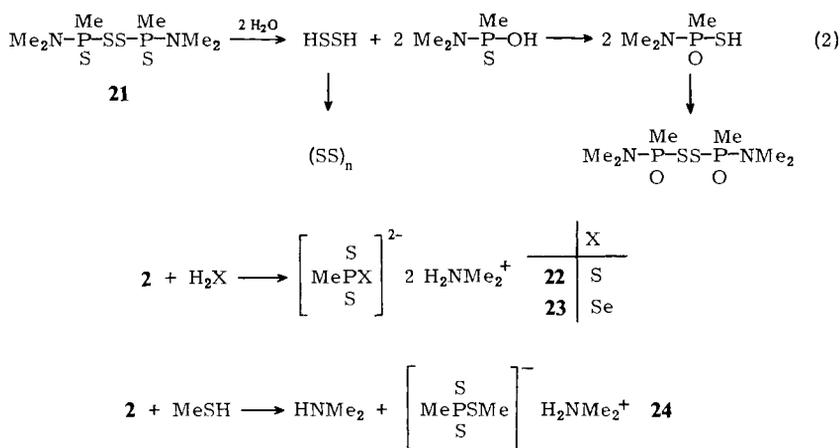
Abb. 2. Projektion der monoklinen Elementarzelle von **9** auf die *a,b*-Ebene

Bemerkenswert ist, daß eine wäßrige Cobalt(II)-Salzlösung bei Zugabe einer Lösung von **2** ihre Farbe nicht ändert. Die smaragdgrüne Komplexverbindung CoL_2 (**17**) bildet sich erst beim Extrahieren mit Tetrachlorkohlenstoff (d. h. **17** verhält sich ähnlich wie **18**⁴⁾ und auch $\text{Co}(\text{SCN})_2$). Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels verblieben stets dunkelgrüne, hochviskose Produkte. Offensichtlich neigt **17** ebenso wie **18** besonders stark zur Polymerisation.

Das Elektronen-Spektrum der Lösung von **17** in CCl_4 zeigt eine Bande, die auch für **18** charakteristisch ist⁴⁾ (vgl. Tab. 1). Im Gegensatz zu dieser Verbindung ist **17** sehr sauerstoffempfindlich. Die grünen Lösungen von **17** in CCl_4 und Benzol werden an der Luft innerhalb einiger Stunden tief braun, und es läßt sich entstandenes CoL_3 (**19**) spektrometrisch nachweisen. **19** zeigt in Lösung die für Cobalt(III)-dialkyldithiophosphinato-Komplexe charakteristischen Banden (vgl. Tab. 1). Während sich diese jedoch innerhalb weniger Tage wieder in die entsprechenden Cobalt(II)-Verbindungen zurückverwandeln, ist **19** sehr stabil und kann in geschlossenen Gefäßen unzersetzt aufbewahrt werden. Man könnte daran denken, daß in **19** der Aminstickstoff an das Cobaltatom koordiniert ist. Dagegen spricht aber, daß das IR-Spektrum der Verbindung (vgl. Tab. 1) keine signifikanten Abweichungen von den Spektren der anderen Metallderivate von **3** zeigt.

Die Methylgruppen von **3**, **2** und den sich von **3** ableitenden Metallkomplexen verursachen oberhalb von 700 cm^{-1} sehr bandenreiche IR-Spektren. Die Banden der δ - und ρ -Schwingungen der H-Atome der an P gebundenen CH_3 -Gruppen treten bei 1405, 1290 und $950 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ auf, die Banden der ν_{as} - und δ -Schwingung der $\text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3$ -Gruppe bei 1155 ± 5 bzw. $950 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Drei starke und schwächere Banden unterhalb von 700 cm^{-1} sind offensichtlich den Schwingungen des NPS_2 -Gerüsts zuzuschreiben und bestätigen die Erfahrungen hinsichtlich der Lage von Banden der PS_2 -Gruppe und von Metall-Schwefel-Bindungen^{4,6)}.

3 und **2** sind in wäßriger Lösung sehr hydrolysestabil. Jedoch werden die Säure und ihr Salz durch die starken Oxidationsmittel Brom und Wasserstoffperoxid unter Eliminierung der Dimethylaminogruppe und Ausscheidung von Schwefel zur Methylphosphonsäure MePO_3H bzw. Methylphosphonat oxidiert. Die Titration wäßriger Lösungen von **1** und **3** mit Iod-Maßlösung zeigte, daß die Oxidationsreaktion mit dem Entzug eines Elektrons beginnt. Das als Dehydrierungsprodukt von **3** zu erwartende Bis[(dimethylamido)methylthiophosphoryl]disulfan (**21**) ließ sich als Feststoff isolieren, wenn die Umsetzung von **2** mit Iod in Methanol ausgeführt worden war. (Es ist bekannt, daß Dialkyldithiophosphinate durch Iod zu Bis(thiophosphoryl)disulfanen umgesetzt werden^{8,9}.) Die Lösung von **5** in Methanol zeigte ein verbreitertes ^{31}P -Signal bei -80 ppm. Bei Zugabe eines Iod-Überschusses zur Lösung von **2** und Rücktitration mittels Thiosulfat wurde ein unerwartet hoher Verbrauch von 1 mol I_2 pro mol Phosphorverbindung festgestellt und es bildete sich eine dem plastischen Schwefel ähnliche viskose Substanz, die einen Phosphorgehalt von 8 bis 14% und einen Schwefelgehalt von 60 bis 80% hatte. Wir deuten die Umsetzung von **2** mit einem Iod-„Überschuß“ durch eine Hydrolyse von **21** und erneute Dehydrierung der entstandenen SH-Gruppen entsprechend Gleichung (2).



Während **2** in wäßriger oder Methanol-Lösung keine Neigung zeigt, die Dimethylaminogruppe durch Solvolyse abzuspalten, setzt es sich in Methanol mit Schwefel- und Selenwasserstoff bereits bei Raumtemperatur zu den Dimethylammoniumsalzen **22** und **23** der Trithio- und Dithioselenomethylphosphonsäure um. (Bisher ist lediglich das Magnesiumsalz der Trithiomethylphosphonsäure als Nebenprodukt der Umsetzung von P_4S_{10} mit MeMgX beschrieben worden¹⁰). Entsprechend setzte sich **2** mit Methylmercaptan unter Abspaltung von Dimethylamin zum Dimethylammoniumsalz **24** der einwertigen Methyl-trithiomethylphosphonsäure um.

Durch Umsetzung von **24** mit $\text{NiCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in wäßriger Lösung konnte das ebenfalls tief violette Nickelkomplexsalz **13** dargestellt werden, das NiL_2 (**9**) sehr ähnlich ist (vgl. hierzu die VIS/UV-Spektren in Tab. 1). Die NMR-Daten von **22**, **23** und **24** werden in Tab. 2 mit den Daten von **2** und der Vorstufe **25** des Nickelderivates **12** verglichen.

Tab. 2. ^{31}P -NMR-Daten von Ammonium-methylthiophosphonaten $[\text{MePXS}_2]$ $[\text{H}_2\text{NRR}']$ und $[\text{MePYS}_2]$ $[\text{H}_2\text{NMe}_2]_2$ (Ref. ext.: 85% H_3PO_4)

X	Y	NRR'	δP ppm	$J(\text{PH})$ Hz	$J(\text{PSe})$ Hz	Lösungs- mittel
NMe_2		= X	2	-93.4		H_2O
				-89.4		Me_2NH
$\text{N}(\text{Et})\text{C}_6\text{H}_5$		= X	25	-98.9		H_2O
SMe		NMe_2	24	-81.3		MeSH
	S		22	-73.9	12.3	MeOH
	Se		23	-40.4	16.4	MeOH
					768	

Dem *Fonds der Chemie* danken wir für Unterstützung durch Gewährung einer Forschungsbeihilfe, der *Hoechst AG* für die kostenlose Lieferung des Thiomethylphosphonsäuredichlorids, den Herren Dr. R. Hoge und Dr. R. Lehnert für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse sowie Herrn J. Götz für die Ausführung der CHN-Analysen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: IR-10 Beckman. – ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren: R 10 Perkin-Elmer. – VIS-Spektren: Leitz-Unicam SP 800.

Dithiomethylphosphonsäureanhydrid (**1**) wurde nach Cölln und Schrader¹¹⁾ durch Einleiten von H_2S in siedendes Thiomethylphosphonsäuredichlorid mit 68% Ausbeute hergestellt. Wenn das Säurechlorid nach der Anweisung von Schliebs¹²⁾ vor dem Einleiten von H_2S in einer Mischung aus Triethylamin und Toluol gelöst wurde, war die Ausbeute wesentlich schlechter.

Schwefelwasserstoff und *Dimethylamin* standen in „Lecture Bottles“ der Fa. J. T. Baker Chemicals zur Verfügung und wurden IR-spektroskopisch auf ihre Reinheit geprüft. *Selenwasserstoff* wurde durch Hydrolyse von Aluminiumselenid dargestellt¹³⁾.

Dimethylammonium-(dimethylamido)dithiomethylphosphonat (**2**) wurde durch Kondensieren von 8 g Dimethylamin mittels flüssigen Stickstoffs auf 2.2 g **1** dargestellt, das sich in einer 15-ml-Glasampulle mit Abschmelzkapillare und Abbrechspitze befand. Innerhalb von 12h entstand bei Raumtemp. eine Lösung von **2** in dem Amin, das nach Öffnen des Reaktionsgefäßes mittels eines Vakuumrohröffners nach Stock¹⁴⁾ abgezogen werden konnte. **2** hinterblieb in quantitativer Ausbeute (4.0 g) als farbloser Rückstand. Die aus den ^1H -NMR-Daten berechneten Intensitätsverhältnisse der Komponenten des ^{31}P -Multipletts 0.33:0.70:1.00:1.00:0.70:0.33 stimmen mit den gefundenen 0.31:0.73:1.00:0.98:0.67:0.31 gut überein.

(Dimethylamido)dithiomethylphosphonsäure (**3**): Zur Umwandlung in **3** wurden 2 g **2** in 30 ml Wasser gelöst, nach und nach auf eine Säule des Kationenaustauschers Dowex 50 WX (H-Form) gegeben, der sich in einem Glasrohr (45 × 2.5 cm) mit Hahn befand. Nach dem Durchsatz und Auswaschen mit 150 ml Wasser wurde der Lösungsmittelanteil des Eluates durch Gefriertrocknen abgetrennt. Der zurückbleibende Feststoff **3** kristallisierte aus Wasser in Würfeln, die unter Luftabschluß bei 89°C unzersetzt schmolzen.

Bei der potentiometrischen Titration einer aus 670 mg (4.34 mmol) **2** hergestellten Lösung von **3** wurden 4.4 ml N NaOH verbraucht, und es ließ sich graphisch ermitteln, daß die Lösung nach Zugabe der halben Laugemenge den pH-Wert 4.2 hatte. Daraus folgt, daß **3** eine schwache einwertige Säure mit $\text{pK}_\text{S} = 4.2$ ist.

Kupfer-, Silber-, Thallium(I)-, Zink-, Cadmium-, Nickel(II)- und Cobalt(III)-(dimethylamido)dithiomethylphosphonate (**4–9**, **19**) konnten durch Zutropfen der Lösungen von

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$, AgNO_3 , TlNO_3 , $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ in äquivalenten Mengen aus wäßrigen Lösungen von **2** ausgefällt werden. (Bei der Umsetzung des Cu^{I} -Salzes mußte unter Luftausschluß gearbeitet werden.) Zur Vervollständigung der Fällungen (**19** kristallisiert langsam aus) und Rekrystallisation wurden die entsprechenden Suspensionen 30 min gerührt. Danach wurden die Niederschläge mittels eines Glasfiltertiegels abfiltriert, mit Wasser gewaschen und durch dessen Abkondensieren getrocknet. Gut ausgebildete Kristalle von **6**, **7**, **8** und **9** waren durch Umkristallisieren aus Isopropyl- bzw. Isobutylalkohol erhältlich.

Entsprechend wurde **12** durch Umsetzen von $\text{Me}_2\text{P}_2\text{S}_4$ (**1**) mit Ethylanilin und Fällen der wäßrigen Lösung des entstandenen Ammoniumsalzes mit Nickelsulfat erhalten.

Das Pyridin-Addukt **14** wurde durch Aufkondensieren von 60 ml Pyridin auf 375 mg **9** zunächst in Lösung erhalten. Nach vorsichtigem Abkondensieren des Lösungsmittels blieb NiL_2Py_2 als lindgrüner Feststoff zurück. Versuche, diese Substanz durch Verdünnen der Pyridin-Lösung mit Ligroin auszufällen, ergaben lediglich Lösungen der violetten Ausgangsverbindung.

Cobalt(II)-(dimethylamido)dithiomethylphosphonat (**17**) wurde aus einer Lösung von 2.5 mmol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 5 mmol **2** in 20 ml Wasser mittels 30 ml CCl_4 portionsweise extrahiert. Versuche, den Komplex durch Abkondensieren des Lösungsmittels kristallisiert zu erhalten, ergaben stets grüne, offensichtlich aus Polymeren bestehende Pasten. (Auch aus deren Lösungen in Methanol, Ethanol, Isopropylalkohol und Benzol konnten keine kristallinen Stoffe erhalten werden.) Zu dem gleichen Ergebnis führte auch die Umsetzung von Cobaltcarbonat mit einer wäßrigen Lösung von **3**.

Bis(ethylendiamin)kupfer-(dimethylamido)dithiomethylphosphonat (**20**): 0.85 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden in 40 ml Methanol gelöst und unter Rühren mit 2 g 85proz. Ethylendiamin-Lösung vereinigt. Zu der entstandenen tiefblauen Lösung wurden 10 ml einer Lösung von 2 g **2** getropft. Im Kühlschrank fielen im Verlaufe von 2 h bläuviolette Kriställchen des Kupferkomplexsalzes aus.

Bis((dimethylamido)thiomethylphosphoryl)disulfan (**21**): In einem „Zweischenkelgefäß“ wie früher beschrieben¹⁵⁾ wurden eine Lösung von 0.5 g **2** in 5 ml und eine Lösung von 0.3 g Iod in 5 ml absol. Methanol durch Kippen des Gefäßes vereinigt. Es fiel sofort ein farbloser Niederschlag aus, der nach dem Abkondensieren von 8 ml Lösungsmittel noch dreimal mit Methanol gewaschen wurde. Es konnten 0.315 g **21** (82 %) mit Schmp. 76°C isoliert werden.

Dimethylammonium-trithiomethylphosphonat (**22**) wird bequem erhalten, wenn die benötigte (zunächst in einem Vorratskolben für Gase bereitgestellte) äquivalente Menge an Schwefelwasserstoff auf die Lösung von **2** in Methanol in einem Kondensationsgefäß einer Hochvakuum-Apparatur nach *Stock* aufkondensiert und die Umsetzung durch Erwärmen eingeleitet wird. Das Fortschreiten der Reaktion läßt sich an der Abnahme des Gasdruckes erkennen. Nach 2stündigem Rühren wurde das Lösungsmittel abkondensiert. Die Umsetzung von 2.5 g (12.5 mmol) **2** in 20 ml Methanol mit der äquivalenten Menge H_2S ergab nach dem Auswaschen mit Benzol 2.8 g (96 %) als farblosen Feststoff.

Dimethylammonium-dithioselenomethylphosphonat (**23**): Entsprechend wurde 1.00 g (5.0 mmol) **2** in 10 ml Methanol mit 5.0 mmol Selenwasserstoff umgesetzt. Es entstand eine Lösung, die nach dem Einengen auf 5 ml in ein Glasrohr (20 × 0.5 cm) übergeführt werden konnte, das seitlich an das Kondensationsgefäß angeschmolzen war und die NMR-spektrometrische Untersuchung ermöglichte. Das ³¹P-NMR-Spektrum war signifikant für die H_3CPSe -Gruppe. Das außerordentlich luftempfindliche, schwach gelbe Reaktionsprodukt konnte durch völliges Abkondensieren als Feststoff erhalten werden.

Dimethylammonium-methyl-trithiomethylphosphonat (**24**): Ein Vorversuch zeigte zunächst, daß sich **2** mit Methylmercaptan nicht ebenso leicht (d. h. bereits bei Raumtemp.) umsetzt wie mit

H₂S. Um die Umsetzung bei höherer Temperatur analytisch verfolgen zu können, wurden 0.72 g **2** und 5 ml einkondensiertes Mercaptan 24h in einem Glasrohr mit Abbrechspitze, das in die Probenhalterung des NMR-Spektrometers paßte, auf 120°C erhitzt. Danach war das für **2** charakteristische ³¹P-Signal völlig verschwunden und das **24** zuzuschreibende ausgebildet. Nach dem Öffnen des Reaktionsrohres mittels eines Vakuumrohröffners konnte **24** durch Abkondensieren des überschüssigen Reaktionspartners und des gebildeten Dimethylamins als farbloser Feststoff erhalten werden. Aus der wäßrigen Lösung des Produktes konnte mittels einer Lösung von NiSO₄·7H₂O der tief violette Nickelkomplex **13** ausgefällt werden.

Naaanalytische Untersuchungen

C, H und N wurden mittels der Ultramikromethode nach *Walisch*¹⁶⁾ bestimmt. Der N-Gehalt von **22** wurde durch Entbinden von Dimethylamin in einer Kjeldahl-Apparatur durch Lauge erfaßt. Zur Bestimmung von P und S wurden Einwaagen von etwa 300 mg in einer Wurzschnitt-Bombe¹⁷⁾ aufgeschlossen. Die Lösungen der erhaltenen Schmelzen in verd. Salzsäure wurden zunächst zur Zerstörung von Peroxid 1h gekocht und dann auf 500 ml verdünnt. Schließlich wurden aus Anteilen von 100 ml S als BaSO₄ und P als 9-Hydroxychinolinium-12-molybdat-1-phosphat¹⁸⁾ gefällt. Die Metalle wurden nach dem Aufschluß mit Königswasser titrimetrisch mittels 0.01-molarer EDTA-Lösungen entweder unmittelbar oder nach Zugabe eines EDTA-Überschusses durch Rücktitration mit ZnEDTA bestimmt. Folgende Indikatoren wurden dabei

Tab. 3. Analysenergebnisse

Verb.	Formel (Molmassee)	C	H	N	P	S	Metall	
1	C ₂ H ₆ P ₂ S ₄ (220,3)	Ber. Gef.			28,1 27,8/27,5	58,2 58,4/58,6		
2	C ₅ H ₁₇ N ₂ PS ₂ (200,2)	Ber. Gef.	30,0 30,8	8,6 8,5	14,0 13,8	15,5 15,6/15,5	32,0 31,9/31,8	
3	C ₃ H ₁₀ NPS (155,2)	Ber. Gef.	23,2 24,6	6,5 6,3	9,0 8,6	20 19,8/19,9	41,4 41,0/39,9	
4	C ₃ H ₉ NPS ₂ Cu (217,7)	Ber. Gef.			14,2 14,2/14,0	29,4 28,6/28,8	Cu 29,2 29,3	
5	C ₃ H ₉ NPS ₂ Ag (262,1)	Ber. Gef.					Ag 41,2 40,8	
6	C ₃ H ₉ NPS ₂ Tl (358,5)	Ber. Gef.			8,6 8,6/8,5	17,9 17,5/17,6	Tl 57,0 56,2	
7	C ₆ H ₁₈ N ₂ P ₂ S ₄ Zn (373,4)	Ber. Gef.			16,6 16,3/16,3	34,4 34,1/34,2	Zn 17,5 17,7	
8	C ₆ H ₁₈ N ₄ P ₂ S ₄ Cd (420,8)	Ber. Gef.			14,7 14,8/14,8	30,5 29,4/29,8	Cd 26,7 26,6	
9	C ₆ H ₁₈ N ₄ P ₂ S ₄ Ni (366,7)	Ber. Gef.			15,9 17,6/17,7	34,9 34,9/34,7	Ni 24,7 24,7	
12	C ₁₈ H ₂₆ N ₂ P ₂ S ₄ Ni (519,3)	Ber. Gef.			11,9 12,0/12,0	24,7 24,5/24,6	Ni 11,3 11,5	
13	C ₄ H ₁₂ P ₂ S ₆ Ni (373,2)	Ber. Gef.			16,6 16,5	51,6 51,7	Ni 15,7 15,8	
14	C ₁₆ H ₂₆ N ₄ P ₂ S ₄ Ni (366,7)	Ber. Gef.	36,6 36,0	5,4 5,6	10,6 10,3	11,8 11,6/11,6	24,4 24,8/24,7	Ni 11,2 11,1
19	C ₉ H ₂₇ N ₃ P ₃ S ₆ Co (521,5)	Ber. Gef.			17,8 17,5/17,7	36,9 36,6/36,9	Co 11,3 11,2	
20	C ₁₀ H ₃₄ N ₆ P ₂ S ₄ Cu (492,1)	Ber. Gef.			12,6 12,5/12,5	26,1 25,9/25,8	Cu 12,9 12,7	
21	C ₆ H ₁₈ N ₂ P ₂ S ₄ (308,4)	Ber. Gef.			20,0 19,9/20,4	41,5 40,5/40,5		
22	C ₅ H ₁₉ N ₂ PS ₃ (234,4)	Ber. Gef.		12,0 11,8	13,2 13,3/13,3	41,1 40,3/40,2		

verwendet: für Zn^{2+} , Cd^{2+} und Ni^{2+} Eriochromschwarz T in Indikatorpuffertabletten Merck, für Co^{2+} und Cu^{2+} Murexid und für Tl^{3+} PAR (Mononatriumsalz des 4-(2-Pyridylazo)resorcins). (Analyseergebnisse s. Tab. 3.)

Kristalldaten und Strukturbestimmung von 9

Die Raumgruppe wurde durch Filmaufnahmen bestimmt. Die Gitterkonstanten wurden mittels eines automatischen Vierkreisdiffraktometers, Siemens AED, erhalten. Insgesamt wurden 2074 Reflexe ($\Theta/2\Theta$ scan, 5-Wert-Methode) gemessen. Die Intensitäten wurden nicht absorptionskorrigiert. Die Struktur wurde mit Hilfe einer Patterson-Synthese gelöst. Auf der Grundlage der gefundenen Schweratomkoordinaten lieferte eine Fourier-Synthese unter Verwendung der Atomfaktoren von *Onken* und *Fischer*¹⁹⁾ die Ortsparameter der S-, P-, N- und C-Atome, welche nach der Methode der kleinsten Quadrate (SBLQ)²⁰⁾ optimiert wurden. Unter Berücksichtigung aniso-

Tab. 4. Kristallographische Daten des Nickel-dimethylamido(methyl)-dithiophosphonats NiL_2 (9)

Raumgruppe $P 2_1/c$

$a = 674.2(3)$, $b = 1253.0(6)$, $c = 1026.2(5)$ pm, $\beta = 122.94(1)^\circ$

$V = 728 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$, $D_x = 1,67$ g/cm³, $D_{gem.} = 1.65$ g/cm³

Vierkreisdiffraktometer (Siemens AED), Mo-K α -Strahlung, LP-Korrektur

R-Wert über 1457 beobachtete Reflexe 0,048

Ortskoordinaten in pm und Parameter der anisotropen Temperaturfaktoren

$q = \exp [-10^{-4}(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$
der schweren Atome:

Atom	10^4x	10^4y	10^4z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ni	0	0	0	214(2)	38(1)	80(1)	-21(1)	66(2)	-1(1)
S(1)	2785(2)	1110(1)	1607(1)	397(5)	67(1)	85(1)	-81(2)	64(2)	-1(1)
S(2)	-31(2)	911(1)	-1783(1)	405(5)	60(1)	87(1)	-61(2)	93(2)	-5(1)
P	2500(2)	1815(1)	-163(1)	246(3)	44(1)	105(1)	-23(1)	88(2)	2(1)
N	1736(6)	3081(3)	-417(4)	266(12)	45(2)	149(6)	-13(4)	112(7)	1(3)
C(1)	5205(10)	1761(5)	-109(8)	320(17)	75(4)	217(10)	6(7)	171(12)	13(5)
C(2)	3459(13)	3922(5)	286(10)	423(25)	53(4)	216(12)	-41(8)	80(14)	-4(5)
C(3)	-559(12)	3392(6)	-699(10)	406(23)	80(5)	263(14)	127(9)	201(15)	-3(7)

Koordinaten der Wasserstoffatome und isotrope Temperaturfaktoren in 10^4 pm²:

Atom	10^3x	10^3y	10^3z	B_{iso}
H(1.1)	493(12)	207(5)	-108(8)	9.1(2.0)
H(1.2)	654(12)	207(5)	82(8)	7.7(1.8)
H(1.3)	540(12)	90(6)	-8(7)	8.5(1.8)
H(2.1)	282(10)	453(5)	-35(6)	6.3(1.4)
H(2.2)	376(15)	404(6)	113(10)	9.7(2.8)
H(2.3)	497(12)	380(5)	50(7)	6.3(1.6)
H(3.1)	-100(11)	406(5)	-134(7)	7.5(1.7)
H(3.2)	-14(13)	348(5)	35(9)	8.0(1.9)
H(3.3)	-153(10)	286(5)	107(6)	5.6(1.4)

Atomabstände in pm und Valenzwinkel in $^\circ$:

S(1)-Ni	221.8(2)	C(1)-H(1.1)	102(10)	S(1)-Ni-S(2)	87,6(1)
S(2)-Ni	222.3(3)	C(1)-H(1.2)	99(7)	Ni-S(1)-P	86,1(1)
S(1)-P	201.2(3)	C(1)-H(1.3)	108(7)	Ni-S(2)-P	86,3(1)
S(2)-P	200.0(2)	C(2)-H(2.1)	92(7)	S(1)-P-S(2)	100,0(1)
		C(2)-H(2.2)	89(12)	S(1)-P-N	116,1(2)
C(1)-P	179,3(10)	C(2)-H(2.3)	92(10)	S(1)-P-C(1)	112,4(3)
P-N	164,5(4)	C(3)-H(3.1)	104(7)	S(2)-P-N	111,1(2)
C(2)-N	144,1(8)	C(3)-H(3.2)	99(11)	S(2)-P-C(1)	112,2(3)
C(3)-N	145,9(13)	C(3)-H(3.3)	86(7)	N-P-C(1)	105,2(3)
				P-N-C(2)	121,9(4)
				P-N-C(3)	119,6(5)
				C(2)-N-C(3)	111,9(6)

troper Temperaturfaktoren ergab sich der R -Wert 0.054. Schließlich wurden die Lagen der Wasserstoffatome durch Differenz-Fourier-Synthese bestimmt und mittels isotroper Temperaturfaktoren verfeinert. Der endgültige R -Wert über 1457 Reflexe war 0.048. Ergebnisse s. Tab. 4.

Literatur

- 1) F. Seel, H. Keim und G. Zindler, Chem. Ber. **112**, 2282 (1979).
- 2) E. Fluck und H. Binder, Z. Anorg. Allg. Chem. **377**, 298 (1970).
- 3) W. Kuchen und H. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem. **333**, 74 (1964).
- 4) W. Kuchen und A. Judat, Chem. Ber. **100**, 991 (1967).
- 5) C. K. Jorgensen, J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 1571 (1962).
- 6) D. M. Adams und J. B. Cornell, J. Chem. Soc. A **1968**, 1299.
- 7) W. Kuchen und H. Hertel, Chem. Ber. **101**, 1991 (1968).
- 8) L. Malatesta und R. Pizzotti, Gazz. Chim. Ital. **76**, 197 (1946).
- 9) W. Kuchen, K. Strolenberg und J. Metten, Chem. Ber. **96**, 1733 (1963).
- 10) L. Malatesta, Gazz. Chim. Ital. **77**, 509 (1947).
- 11) Farbenfabriken Bayer A.-G. (Erf. R. Cölln und G. Schrader), D.A.S. 1099535 (16. Febr. 1961) in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. XII/1, S. 616, Thieme, Stuttgart 1963 [Chem. Abstr. **56**, 2473 (1962)].
- 12) Farbenfabriken Bayer AG (Erf. R. Schliebs), D.A.S. 1131670 (28. Juli 1960) [Chem. Abstr. **57**, 16660h (1962)].
- 13) G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 1, S. 412, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1975.
- 14) A. Stock, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**, 985 (1918).
- 15) F. Seel und N. Hadji Walassis, Z. Anorg. Allg. Chem. **261**, 85 (1950).
- 16) W. Walisch, G. Scheuerbrand und W. Marks, Mikrochem. J. **11**, 315 (1966).
- 17) B. Wurzschnitt und W. Zimmermann, Fortschr. Chem. Forsch. **1**, 485 (1950).
- 18) G. Jander und E. Blasius, Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum, 8. Aufl., S. 286, S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1968.
- 19) H. Onken und K. F. Fischer, Z. Kristallogr. **127**, 188 (1972).
- 20) H. Onken, SBLQ – Ein neues Kleinste-Quadrate-Programm, Vortrag bei der Tagung der Sektion Kristallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Bonn 1967; Dissertation, Univ. Frankfurt 1968.