

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **245 878 A1**

4(51) **C 07 F 9/58**
C 07 F 9/22

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 F / 286 805 8

(22) 05.02.86

(44) 20.05.87

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, 1080 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22/23, DD

(72) Wolf, Gert-Ulrich, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung eines neuen dimeren Phosphorbetains

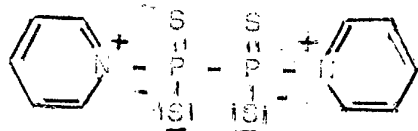
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines schwefelhaltigen Phosphorbetains, in dem jeweils zwei Phosphoratome direkt miteinander verknüpft sind und der Phosphor in der Oxidationsstufe +4 vorliegt. Erfindungsgemäß erfolgt die Herstellung von neuem Tetrathiodiphosphorsäure (IV)-P,P'-bis(pyrididumbetain), indem man Phosphorsulfid P_4S_7 mit trockenem Pyridin umsetzt. Das schwefelhaltige Phosphorbetain kristallisiert aus der Reaktionslösung aus und kann durch einfaches Absaugen isoliert werden.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

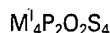
Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Tetrathiodiphosphorsäure(IV)-P,P'-bis(pyrididiumbetain) der Formel



gekennzeichnet dadurch, daß das Phosphorsulfid der Zusammensetzung P_4S_7 in überschüssigem, trockenem Pyridin umgesetzt wird.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Umsetzung bei Rückflußtemperatur des Reaktionsgemisches erfolgt.
3. Verfahren zur Herstellung von Alkalitetrathiosubphosphat der allgemeinen Formel



gekennzeichnet dadurch, daß Tetrathiodiphosphorsäure(IV)-P,P'-bis(pyrididiumbetain) nach Punkt 1 mit starker Alkalilauge umgesetzt wird.

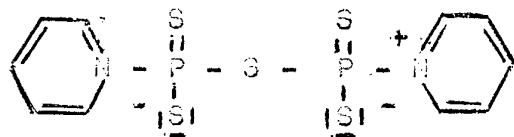
4. Verfahren nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß die starke Alkalilauge 6n NaOH ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines bisher unbekannten, schwefelhaltigen Phosphorbetains. Diese Verbindung kann als Zwischenprodukt eingesetzt werden, z. B. für die Herstellung von Thiophosphorsäurederivaten, die als Schmiermittelzusätze dienen können bzw. biologisch wirksame Substanzen darstellen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß sich Phosphor(V)-sulfid beim Erhitzen in Pyridin löst und beim Abkühlen aus der Reaktionslösung ein Produkt der Zusammensetzung $(C_5H_5N)_2P_2S_5$ auskristallisiert. (Z. anorg. allg. Chem. **354**, 113 [1967]; ebenda, **360**, 277 [1968]). Dabei handelt es sich um das Pentathiodiphosphorsäure(V)-P₂P'-bis(pyrididiumbetain):



Die beiden Phosphoratome sind über ein Schwefelatom miteinander verknüpft. Phosphorbetaine, die P-P-Bindungen enthalten, sind bisher noch unbekannt.

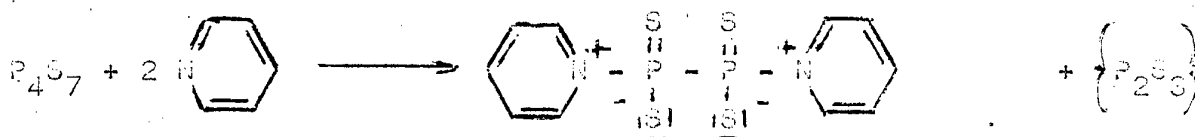
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung einer betainartig aufgebauten Verbindung, in der der Phosphor in der Oxidationsstufe +4 vorliegt und jeweils 2 Phosphoratome direkt miteinander verknüpft sind, mittels eines technisch einfachen Verfahrens.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem es möglich ist, ein neues schwefelhaltiges Phosphorbetain herzustellen.

Es wurde gefunden, daß das Phosphorsulfid der Zusammensetzung P_4S_7 bereits bei Raumtemperatur gemäß folgender Gleichung unter Bildung des Tetrathiodiphosphorsäure(IV)-P,P'-bis(pyrididiumbetains) reagiert:



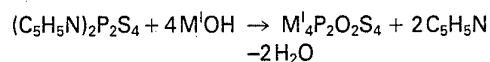
Bei Raumtemperatur werden jedoch für eine vollständige Umsetzung sehr lange Reaktionszeiten benötigt, und es entsteht dabei ein nur schlecht kristallisiertes Produkt. Wird die Reaktionsmischung am Rückfluß erhitzt, so erfolgt bereits nach kurzer Zeit quantitativer Umsatz, und es bildet sich ein vollständig kristallisiertes Produkt. Das entstandene Betain läßt sich leicht durch Abfiltrieren, Waschen mit wenig Pyridin, Methanol sowie Ether und anschließendes Durchsaugen von Luft als reine Verbindung in nahezu quantitativer Ausbeute — das entspricht 50% des eingesetzten Phosphors — isolieren.

Die Analysenergebnisse des erhaltenen Produktes stehen mit der erwarteten Zusammensetzung $(C_5H_5N)_2P_2S_4$ im Einklang. Das neue Betain ist eine gelbe, nichtthhyroskopische Substanz mit charakteristischen Röntgenreflexen.

Diese Verbindung besitzt einen für Phosphorbetaine ungewöhnlich hohen und scharfen Schmelzbereich zwischen 160°C und 170°C. Beim Erhitzen erfolgt jedoch schon bei Temperaturen oberhalb von 140°C Pyridinabgabe. Bis zum Eintritt des Schmelzens werden fast 30% des enthaltenen Pyridins abgegeben.

Die Schmelzprodukte sind sehr hygroskopisch und es tritt eine schnelle hydrolytische Zersetzung ein, bei der auch Schwefelwasserstoff abgespalten wird.

Das Betain reagiert mit Wasser, wäßrigem Ammoniak und mit schwach sauren Lösungen sehr langsam und selbst nach wochenlangem Stehen ist noch unreaktiertes Betain nachweisbar. Wird das Betain $(C_5H_5N)_2P_2S_4$ in wäßriger Alkalihydroxid bzw. -sulfidlösungen längere Zeit bei Raumtemperatur belassen bzw. kurzzeitig erhitzt, so erfolgt eine hydrolytische Spaltung der P-N-Bindungen des Betains. Unter Freisetzung von Pyridin bildet sich dabei das entsprechende Alkalitetrathiosubphosphat gemäß folgender Gleichung in hohen Ausbeuten:



Die gebildeten, schwefelhaltigen Subphosphate lassen sich aus den Reaktionslösungen durch organische Lösungsmittel ausfällen. Das Natriumsalz ist relativ schwerlöslich und kristallisiert aus konzentrierter Natronlauge, insbesondere beim Abkühlen, zum größten Teil aus.

$Na_4P_2O_2S_4$ wurde bereits von Falius durch oxidative Hydrolyse in alkalischem Medium von Hexathiosubphosphat erhalten. Die Ausbeute beträgt nach diesem Verfahren jedoch nur 32% (Z. anorg. allg. Chem. **477**, 21 [1981]).

Die Alkalitetrathiosubphosphate lassen sich aus den Reaktionslösungen in Abhängigkeit von den Fällungsbedingungen in Form verschiedener Hydrate erhalten.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachstehend durch Beispiele näher erläutert werden.

Beispiel 1

In 50 ml über KOH getrocknetes Pyridin werden 5 g gemörstertes P_4S_7 langsam unter Umschütteln eingetragen. Dabei tritt eine merkbare exotherme Reaktion ein. Nach halbstündigem Schütteln der Reaktionsmischung wird zwei Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach zweitägigem Stehen der Reaktionslösung wird das ausgefallene Reaktionsprodukt abgesaugt, mit wenig trockenem Pyridin und anschließend mit Methanol sowie Ether gewaschen.

Die Ausbeute beträgt 4,9 g (= 98,0 d. Th. = 49,0% des insgesamt eingesetzten P)

Analyse:	% N	% P	% S
berechnet:	8,04	17,78	36,81
gefunden:	7,09	17,52	36,37

Beispiel 2:

2,5 g $(C_5H_5N)_2P_2S_4$ werden mit 30 ml 6 n Natronlauge versetzt und 2 Tage bei Raumtemperatur geschüttelt. Der gesamte Feststoff reagiert dabei und geht in Lösung.

Die Ausbeute an $Na_4P_2O_4S_4$ -NMR — spektroskopisch bestimmt — beträgt 82%.

Beispiel 3:

7,8 g $(C_5H_5N)_2P_2S_4$ werden langsam in 55 ml heiße 6 n NaOH portionsweise eingetragen. Die Lösung wird dann so lange erhitzt, bis das gesamte in Freiheit gesetzte Pyridin abdestilliert ist. Die abgekühlte Reaktionslösung wird anschließend für eine Stunde in den Kühlschrank gestellt. Die abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt mit wenig 6 n NaOH und zweimal mit je 10 ml Methanol gewaschen.

Die Ausbeute beträgt 6,0 g. Das entspricht 70,8% d. Th.

Analyse	% Na	% P	% S	Na	: P : S
gef.	23,81	16,36	34,98	1,961	: 1 : 2,065

Nach Aussage der Guinieraufnahme handelt es sich dabei um ein Gemisch des 2- und des 8-Hydrates.

$S_{31P} = 90,0 \text{ ppm}$ [Lit. = 90,0 ppm]