Sek. Amine liefern in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur mit $CH_3PBr_2$ Methyl-bis-dialkylaminophosphine:

$$CH_3PBr_2 + 4\ HNR_2 \rightarrow CH_3P[NR_2]_2 + 2\ R_2NH{\cdot}HBr$$
$$\text{z. B. } CH_3P[N(CH_3)_2]_2\ Kp\ 137 \text{ bis } 141\ °C$$

Entspr. reagieren Mercaptane und Alkohole. Durch Umsetzung von Alkyl-halogenphosphinen mit Ag-Salzen können die Halogen-Atome substituiert werden, z. B.

$$CH_3PBr_2 + 2\ AgOCN \rightarrow CH_3P(OCN)_2 + 2\ AgBr$$
$$CH_3P(OCN)_2\ Kp_6\ 33 \text{ bis } 36\ °C$$

Mit Grignard-Verbindungen entstehen gemischte tert. Phosphine:

$$CH_3PBr_2 + 2\ BrMgR \rightarrow CH_3PR_2 + 2\ MgBr_2$$
$$\text{z. B. } CH_3P(C_6H_5)_2\ Kp_{10}\ 145 \text{ bis } 150\ °C$$

$LiAlH_4$ reduziert die Alkyl-halogenphosphine mit guten Ausbeuten zu den entsprechenden Phosphinen.

Eingegangen am 28. Juli 1959 [Z 814]

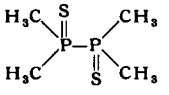
[1]) Das Verfahren ist zum Patent angemeldet. — [2]) *Ludwig Maier, E. G. Rochow* u. *W. C. Fernelius*, Abstracts of Papers 134th Meeting Amer. Chem. Soc., Chicago, Sept. 1958, S. 35 N; *Ludwig Maier* u. *E. G. Rochow*, J. Amer. chem. Soc., im Druck. — [3]) Siehe z. B. *B. C. Saunders:* Phosphorus and Fluorine. Cambridge University Press, 1957; *G. Schrader:* Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphor-Verbindungen. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. 1952; *A. I. Razumov, O. A. Mukhachewa, I. V. Zaikonnikova, N. N. Godovinka* u. *N. I. Rizpolozhenskiĭ*, Akad. Nauk SSSR, Trudy 1-oĭ Konferents. *1955*, 205 (C. A. *52*, 293 [1958]); *F. W. Hoffmann* u. *T. R. Moore*, J. Amer. chem. Soc. *80*, 1150 [1958]; *H. H. Schlör, E. Schegk* u. *G. Schrader*, Deutsche Patentauslegeschriften F 23322 IVb/12o, F 24304 IVb/12q und F 23321 IVb/12o [1957]. — [4]) Prozentzahlen beziehen sich auf die Zusammenzetzung des destillierten Produkts.

## Darstellung asymmetrischer Tetraalkyl-diphosphin-disulfide

*Von Dr. LUDWIG MAIER*

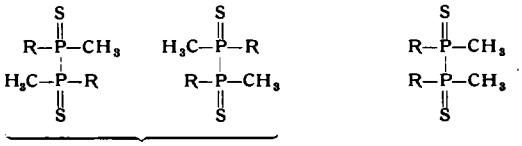
*Monsanto Research SA., Zürich*

Die Reaktion von $CH_3MgBr$ mit $PSCl_3$ führt zum Tetramethyl-diphosphin-disulfid[1]) der Struktur I[2]).



I

Auch höhere Alkyl-magnesium-Verbindungen geben bei dieser Umsetzung Tetraalkyl-diphosphin-disulfide[3, 4]) $R_2P(S)-P(S)R_2$. Bisher ist aber noch kein asymmetrisches Tetraalkyl-diphosphin-disulfid beschrieben worden. Wir fanden, daß bei der Umsetzung von $CH_3P(S)Br_2$[5]) mit Grignard-Verbindungen neben anderen Produkten, wie $CH_3R_2PS$ und $CH_3RP(S)OH$, asymmetrische Tetraalkyl-diphosphindisulfide II gebildet werden, wobei das Racemat und die Meso-Form isoliert werden können. Die Formen unterscheiden sich in Lösungsverhältnissen und Schmelzpunkten.



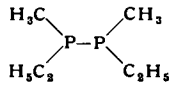
II (Racemat) II (Meso-Form)

| R | Fp °C A | Fp °C B |
|---|---|---|
| $C_2H_5$ | 103—104 | 159—160 |
| $C_3H_7$ | 92— 94 | 155—156 |
| $C_4H_9$ | 47— 50 | 126—128 |
| $C_6H_5$ | 145—146 | 206—208 |
| $C_6H_5CH_2$ | 183—184 | noch nicht rein isoliert |

Tabelle 1. Bisher dargestellte asymmetrische Tetraalkyl-diphosphindisulfide

Nach vorläufigen Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse ist für $R = C_6H_5$ die höher schmelzende Form die Meso-Form[6]). Versuche, das Racemat in die optischen Antipoden zu trennen, sind im Gange.

II läßt sich mit Zinkstaub zu den Tetraalkyl-diphosphinen reduzieren. Infolge einer Nebenreaktion sind die Ausbeuten aber gering. So konnte bei der Reduktion des Dimethyl-diäthyl-diphosphin-disulfids neben Dimethyl-diäthyl-diphosphin (III), $Kp_{760}$



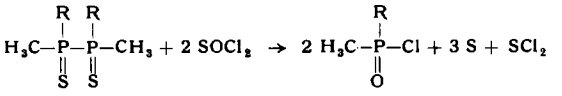
III

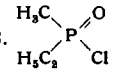
54,5 °C[7]), auch $(H_3C)_2PC_2H_5$, $P(CH_3)_3$, $(C_2H_5)_2PCH_3$ und $P(C_2H_5)_3$ isoliert werden. Bessere Ergebnisse liefert die Reduktion mit tert. Phosphinen.

Alle anderen Reaktionen, die für die symmetrischen Tetraalkyl-diphosphin-disulfide beschrieben sind[4]), lassen sich auch mit den asymmetrischen Verbindungen ausführen. So gibt die Spaltung mit Brom Dialkyl-phosphor-thiobromide, z. B. Methyl-äthyl-phosphor-thiobromid (IV), $Kp_{10}$ 92—94 °C. Die Oxydation mit $H_2O_2$, organischen Peroxyd-Verbindungen oder HgO liefert Dialkyl-phosphonsäuren, z. B. Methyl-butyl-phosphonsäure (V),

IV V

$Kp\ 10^{-4}$ 142 °C, Fp 36 bis 37 °C. Durch Reduktion mit $LiAlH_4$ entstehen Dialkylphosphine, z. B. $H_3C-P(H)-C_6H_5$, $Kp_{10}$ 55 bis 56 °C. Mit $SOCl_2$ bildet II quantitativ nach



Dialkyl-phosphoroxychloride (VI), z. B.  $Kp_{15}$ 110 bis 111 °C.

Eingegangen am 28. Juli 1959 [Z 815]

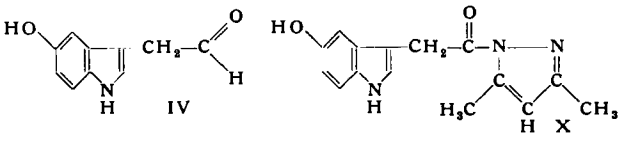
[1]) *M. I. Kabatschnik* u. *J. S. Schepelewa*, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR *1949*, 56; *H. Reinhardt, D. Bianchi* u. *D. Mölle*, Chem. Ber. *90*, 1656 [1957]. — [2]) *J. Goubeau, H. Reinhardt* u. *D. Bianchi*, Z. physik. Chem. N. F. *12*, 387 [1957]. — [3]) *P. J. Christen, L. M. Van der Linde* u. *F. N. Hooge*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas *78*, 161 [1959]. — [4]) *K. Issleib* u. *A. Tzschach*, Chem. Ber. *92*, 704 [1959].; *W. Kuchen* u. *H. Buchwald*, diese Ztschr. *71*, 162 [1959]. — [5]) Siehe vorsteh. Mitteilung. — [6]) *P. J. Wheatley*, Privatmitteilung. — [7]) Berechnet aus der Dampfdruckgleichung $\log p = -\frac{1571,3}{T} + 7,6767$.

## Synthese des 5-Hydroxy-β-indolyl-acetaldehyds

*Von Dr. B. MARCHAND und cand. chem. CH. STREFFER*[1])

*Radiologisches Institut der Universität Freiburg i. Brsg.*

In der biologischen Oxydationsreihe: Tryptophan (I) → 5-Hydroxy-tryptophan (II) → 2-(5-Hydroxy-β-indolyl)äthylamin-(1) (Serotonin, III) → 5-Hydroxy-β-indolyl-acetaldehyd (IV) → 5-Hydroxy-β-indolyl-essigsäure (V) war der Aldehyd IV in wägbaren Mengen weder aus biologischem Material noch synthetisch dargestellt worden. Im Zusammenhang mit Arbeiten über die Strahlenschutzwirkung von Serotonin[2]) haben wir IV synthetisiert.



IV X

Für die ersten Stufen, bis zur 5-Benzoxy-β-indolyl-essigsäure (VI), benutzten wir die bekannten Wege der Serotonin-Darstellung. VI wurde mit Diazomethan zum Methylester (VII) methyliert, dieser mit Hydrazin in das Benzoxy-acylhydrazid (VIII) und weiter durch Kondensation mit Acetylaceton in das entsprechende Acyl-dimethylpyrazol (IX; Fp 134 bis 135 °C) übergeführt. Durch katalytische Hydrierung ließ sich IX zum 5-Hydroxy-β-indolyl-acetyl-dimethylpyrazol (X; Fp 156 bis 157 °C) debenzylieren, wobei der Pyrazol-Rest nicht angegriffen wurde. Reduktion von X mit Lithium-Aluminiumhydrid nach *Ried* und *Königstein*[3]) lieferte den freien Aldehyd in ätherischer Lösung. Seine Isolierung gelang nicht, da er offenbar sehr leicht der Selbstkondensation unterliegt. Seine Bildung konnte durch Darstellung des 2.4-Dinitrophenyl-hydrazons (Fp 168 bis 169 °C) nachgewiesen werden.

Eingegangen am 10. August 1959 [Z 818]

[1]) Teil der Diplomarbeit. — [2]) *H. Langendorff, H.-J. Melching* u. *H.-A. Ladner*, Strahlentheraple *108*, 2 [1959]. — [3]) *W. Ried* u. *F. J. Königstein*, diese Ztschr. *70*, 165 [1958]; Liebigs Ann. Chem. *622*, 37 [1959].