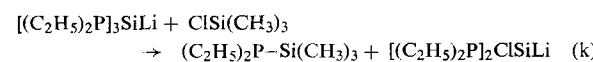
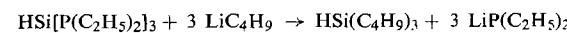


Durchführung der Umsetzungen: $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ wurde mit der stöchiometrischen Menge $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in Äther vereinigt, das Gemisch etwa 5 Stunden bei 20°C gehalten und anschließend das Diäthylphosphin mit dem Lösungsmittel abgepumpt. Es verbleibt rotes, harzartiges $\text{LiSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$, das sich bei erneuter Ätherzugabe ohne Rückstand löst. Die Halogenverbindung wird auf die gefrorene Lösung aufkondensiert, in der sie sich bei etwa -90°C löst. Die Reaktion setzt erst zwischen -50 und -60°C ein. Dabei entfärbt sich die Lösung und die entsprechende Menge Lithiumhalogenid fällt aus. Produkte werden durch Destillation isoliert. Die Ausbeuten liegen bei 30 – 40% .

Neben den in Gleichung (f)–(i) genannten Verbindungen bilden sich noch schwerer flüchtige Produkte mit Si–Si-Bindungen und einfache Silylphosphine, z.B. das Trimethylsilyldiäthylphosphin. Dieses entsteht bei der Umsetzung von $\text{LiSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. Danach tritt neben einer Substitution des Lithiums [Gl. (g)] auch eine Spaltung der Si–P-Bindung durch die Halogenverbindung ein [Gl. (k)]. Das Produkt mit Lithium und Halogen am gleichen Si-Atom bildet unter Abspaltung von LiCl hochmolekulare Substanzen.



Im Gegensatz zu Gleichung (e) reagiert $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ mit Butyllithium in Pentan nicht unter Metallierung am Si-Atom:



Die Metallierung nach Gleichung (e) gelingt nur beim $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$. Stehen am Si-Atom nur eine oder zwei $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}$ -Gruppen, so verläuft die Umsetzung unter Bildung von LiH [Gl. (a)–(d)]. Mit zunehmender Zahl der $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}$ -Gruppen am Si-Atom verliert der Si–H-Wasserstoff offenbar seinen Hydridcharakter, wodurch der Austausch gegen Lithium beim $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ verständlich wird. Die NMR-Spektren der SiH-haltigen Silylphosphine dieser Reihe weisen in die gleiche Richtung.

Eingegangen am 18. September 1967 [Z 625]

[*] Prof. Dr. G. Fritz und Dipl.-Chem. G. Becker
Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH)
75 Karlsruhe, Englerstraße 11

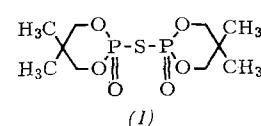
[1] G. Fritz, G. Poppenburg u. M. Rocholl, Naturwissenschaften 49, 449 (1962); G. Fritz u. G. Poppenburg, Angew. Chem. 75, 297 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 262 (1963).

[2] G. Fritz, Angew. Chem. 78, 80 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 53 (1966).

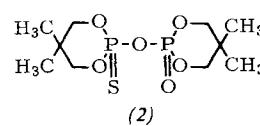
Synthese von Bis(5,5-dimethyl-2-oxo-1,3,2-PV-dioxaphosphorinanyl)sulfid

Von J. Michalski, M. Mikolajczyk, B. Młotkowska und A. Zwierzak^{1,*}

Vor einiger Zeit berichtete Edmundson^[1] über die Synthese der isomeren Thiopyrophosphate (1) und (2) mit cyclischen Resten, welche die wenig beständige Thiol-Form (1) stabilisieren.



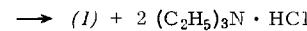
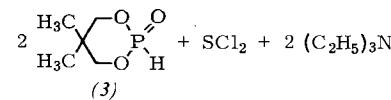
(1)



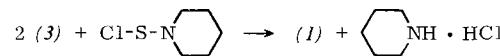
(2)

Unsere Versuche das Isomer (1) in reinem Zustand nach der von Edmundson angegebenen Methode zu synthetisieren führten immer zu einem schwer trennbaren Gemisch von (1) und (2) in vergleichbaren Mengen^[**].

Wir fanden ein neues Verfahren zur Synthese von (1) durch Umsetzung von 5,5-Dimethyl-2-oxo-2H-1,3,2-PV-dioxaphosphorinan (3) mit Schwefeldichlorid in Gegenwart von Triäthylamin.



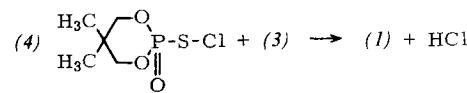
Die Umsetzung von (3) mit N-Chlorthiopiperidin führt ebenfalls zu (1).



In beiden Fällen entsteht das gewünschte Thiopyrophosphat (1) chemisch rein mit guter Ausbeute (60–75%). Die Reinheit von (1) wurde chromatographisch geprüft [Silicagel G; E. Merck; Benzol/Aceton/Chloroform (3:2:1); R_f-Werte: 0,64 für (1) und 0,88 für (2)].

(1) ist bei Raumtemperatur völlig beständig und bleibt in siedendem Benzol unverändert; es lagert sich jedoch zu (2) um, wenn man es ca. 10 Stunden in Xylo kocht.

Es ist bemerkenswert, daß bei der Einwirkung von (3) auf 2-Chlorthio-5,5-dimethyl-2-oxo-1,3,2-PV-dioxaphosphorinan (4), das als Zwischenprodukt in den oben erwähnten Reaktionen angenommen wird^[2], gleichfalls (1) entsteht.



Damit ist bewiesen, daß Phosphonyl-sulfensäurechloride $\text{P}(\text{O})\text{SCl}$ mit Estern dreiwertiger Phosphorsäuren $\text{P}-\text{O}-\text{R}(\text{H})$ zunächst die Thiol-Form des Monothiopyrophosphat-Systems bilden^[3].

Synthese von Bis(5,5-dimethyl-2-oxo-1,3,2-PV-dioxaphosphorinanyl)sulfid (1):

6,0 g (0,04 mol) 5,5-Dimethyl-2-oxo-2H-PV-dioxaphosphorinan (3) und 4,04 g (0,04 mol) Triäthylamin werden in 50 ml Benzol gelöst. Dazu tropft man bei 20–30°C (Eiskühlung) 2,06 g (0,02 mol) Schwefeldichlorid in 20 ml Benzol. Anschließend röhrt man 1 Std. bei Raumtemperatur und saugt vom Kristallbrei ab. Man wäscht mit Benzol (2×50 ml) und Wasser (2×50 ml) und trocknet. Ausbeute: 4,0 g (61%), Fp = 162–167°C, nach Umkristallisieren aus Benzol/Chloroform (1:1), Fp = 185–188°C.

Eingegangen am 19. September 1967 [Z 627]

[*] Prof. Dr. J. Michalski, Doz. Dr. M. Mikolajczyk, Dipl.-Ing. B. Młotkowska und Doz. Dr. A. Zwierzak
Institut für Organische Synthese der Technischen Hochschule (Politechnika) und Institut für Organische Chemie der Polnischen Akademie der Wissenschaften
Łódź 40 (Polen)

[**] Anmerkung bei der Korrektur: (1) entsteht nicht bei Reaktion von Bis(5,5-dimethyl-2-oxo-1,3,2-PV-dioxaphosphorinanyl)sulfid mit Triphenylphosphin [R. S. Edmundson, J. Chem. Soc. (London) B 1967, 1635].

[1] R. S. Edmundson, Chem. and Ind. 1963, 784.

[2] J. Michalski u. B. Pliszka-Krawiecka, Chem. and Ind. 1962, 1052.

[3] J. Michalski, M. Mikolajczyk u. A. Rutajczak, Chem. and Ind. 1962, 819; J. Michalski, M. Mikolajczyk u. A. Skowrońska, Chem. and Ind. 1962, 1053.