

1-(2-Benzyloxyphenyl)-2-nitroäthen (7), gelöst in 100 ml THF, zutropfen, rührt noch 2 Std. bei -78°C und fügt anschließend bei dieser Temperatur 15 ml Eisessig zu. Nach Aufwärmen der farblosen Lösung auf 20°C und Zugabe von 60 ml H_2O werden die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Vom Rückstand wird das kristalline Produkt abgesaugt, mit H_2O gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 16.9 g (99%); $\text{Fp}=90.1\text{--}92.0^{\circ}\text{C}$; Fp der Analysenprobe (aus Äthanol/Pentan) $=92.8\text{--}94^{\circ}\text{C}$; NMR-Spektrum (in CDCl_3): 9 aromatische H: Multiplett bei $\tau=2.5\text{--}3.3$; benzylisches CH_2 : Singulett bei $\tau=4.98$; α -Nitro- CH_2 : Dublett (6.7 Hz) bei $\tau=5.17$; benzylisches CH: Dublett (6.7 Hz) von Dublett (6.5 Hz) bei $\tau=5.70$; N-Methyl: zwei Singulett bei $\tau=7.30$ und 7.24; α -Carbonyl- CH_2 : Dublett (6.5 Hz) bei $\tau=7.30$.

Eingegangen am 13. April 1971 [Z 421]

Synthese von Dithiophosphinsäuren durch nucleophile Spaltung von Perthiophosphonsäureanhydriden

Von Klaus Diemert und Wilhelm Kuchen^[*]

Dithiophosphinsäuren $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{SH}$ und ihre Salze sind als vorzügliche Komplexbildner sowie als Zwischenprodukte bei der Synthese von Organophosphorverbindungen von Interesse^[1, 2].

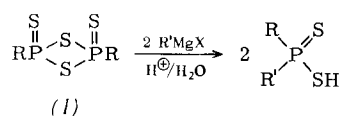
Wir fanden ein bequemes Darstellungsverfahren für diese Säuren in der nucleophilen Spaltung der leicht zugänglichen Perthiophosphonsäureanhydride (1)^[3, 4] mit Grignard-Reagentien.

Tabelle 1. Synthetisierte Verbindungen vom Typ $\text{RR}'\text{P}(\text{S})\text{SX}$.

R	R'	X	Fp ($^{\circ}\text{C}$)	Ausb. (%)	$\delta^{31}\text{P}$ (± 1 ppm) [a]
CH_3	C_2H_5	Ni/2	193	25	-54.9
CH_3	C_6H_5	NH_4^+	161–163 (Lit. 161 [5])	83	-54.9
CH_3	C_6H_5	Ni/2	203–205 (Lit. 203–206 [5])	70	
CH_3	Allyl	Ni/2	150.5–154.5	55	-85.3
$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	CH_3	H	68	70	-50.3
$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	CH_3	$\text{Na} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	255	64	
$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	CH_3	Ni/2	185	95	
$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	C_2H_5	Ni/2	134	95	-88.3
$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	C_6H_5	$\text{HN}(\text{CH}_3)_3$	147.5	70	
$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	C_6H_5	Ni/2	234	77	
$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	Allyl	$\text{NH}(\text{CH}_3)_3$	93	62	-60.8
$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	Allyl	Ni/2	96.5	52	-81.2

[a] Relativ zu wäbriger 85-proz. H_3PO_4 .

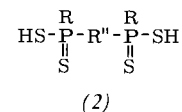
Die so erhaltenen Säuren wurden teils als solche, teils in Form ihrer Salze oder Ni(II)-Komplexe isoliert. Wir erhielten die in Tabelle 1 zusammengestellten Verbindungen.



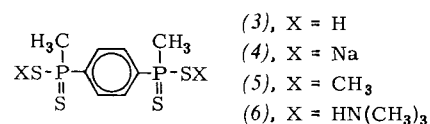
Das Verfahren eignet sich vor allem zur Synthese von Säuren mit unterschiedlichen Substituenten R sowie bei Verwendung von bifunktionellen Grignardreagentien

[*] Dipl.-Chem. K. Diemert und Prof. Dr. W. Kuchen
Institut für Anorganische Chemie der Universität
4 Düsseldorf, Ulenbergstr. 127/129

$\text{XMg}-\text{R}''-\text{MgX}$, zur Herstellung von Bis-dithiophosphinsäuren (2), die bisher nur schwer zugänglich waren. Auf



diese Weise erhielten wir die bifunktionelle Säure (3), $\text{Fp}=149^{\circ}\text{C}$, Ausbeute 94%, $\delta\text{P}^{31}=-50.0$ ppm.



Neutralisation von (3) lieferte das Na-Salz (4), $\delta^{31}\text{P}=-107.1$ ppm, farblose feinpulvrige Kristalle, Zers. $>300^{\circ}\text{C}$, das beim Erwärmen mit Methyljodid in Dioxan den Ester (5), $\delta^{31}\text{P}=-58.1$ ppm, $\text{Fp}=128$ bis 132°C ergab. Die Verbindung (6) wurde aus (3) durch Umsetzung mit Trimethylamin in Benzol in farblosen Kristallen, $\text{Fp}=249^{\circ}\text{C}$, erhalten.

Arbeitsvorschrift:

22.0 g (0.054 mol) Anisoldithiophosphonsäureanhydrid^[4], suspendiert in 220 ml Diäthyläther, werden 0.5 Std. unter Rühren und Eiskühlung mit 120 ml (0.12 mmol) einer 1 M ätherischen Lösung von CH_3MgCl versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 1 Std. zum Sieden erwärmt und nach dem Abkühlen mit 200 ml 5-proz. H_2SO_4 hydrolysiert. Die ätherische Schicht wird abgetrennt, die wäßrige Phase mehrfach mit Äther extrahiert, und die vereinigten Äther-

phasen nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 im Vakuum eingeeengt. Der ölarartige Rückstand erstarrt nach einigen Stunden zu gut ausgebildeten Kristallen, die abgesaugt und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 16.6 g (70.3%) Anisylmethylthiophosphinsäure, $(p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)\text{CH}_3\text{P}(\text{S})_2\text{SH}$.

Eingegangen am 13. April 1971 [Z 420]

[1] W. Kuchen u. H. Hertel, Angew. Chem. 81, 127 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 89 (1969).

[2] Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. IV. Aufl., Bd. XII/1, Thieme, Stuttgart 1963, S. 217ff.

[3] R. Cölln u. G. Schrader, DBP 1099535 (1959), Farbenfabriken Bayer AG.

[4] H. Z. Lecher, R. A. Greenwood, K. C. Whitehouse u. T. H. Chao, J. Amer. Chem. Soc. 78, 5018 (1956).

[5] P. E. Newallis, I. P. Chupp u. L. C. D. Groeneweghe, J. Org. Chem. 27, 3829 (1962).