

LUCRETIA ALMASI und LADISLAU PASKUCZ

Über heteroorganische Verbindungen, XXVII¹⁾

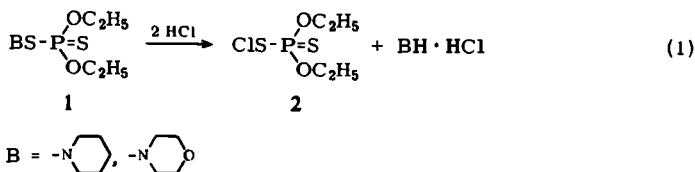
**Die Reaktion von *O,O*-Diäthyl-dithiophosphat
mit *O,O*-Dialkyl-thiophosphoryl-schwefelchloriden und neue
Vertreter der *O,O*-Dialkyl-thiophosphoryl-schwefelchloride**

Aus dem Chemischen Institut der Akademie der Rumänischen Volksrepublik,
Cluj (Klausenburg)

(Eingegangen am 7. April 1965)

Die Reaktion von *O,O*-Diäthyl-dithiophosphat mit *O,O*-Dialkyl-thiophosphoryl-schwefelchloriden wird untersucht, neue Vertreter der *O,O*-Dialkyl-thiophosphoryl-schwefelchloride wie auch die zu ihrer Darstellung benötigten unbekannten *O,O*-Dialkyl-S-morpholino-dithiophosphate werden dargestellt.

O,O-Diäthyl-thiophosphoryl-schwefelchlorid (**2**) wurde in reinem Zustande erstmals nach Gleichung (1) dargestellt²⁾:



Da die Gewinnung weiterer Vertreter dieser mit nucleophilen Reagenzien heftig reagierenden Verbindungsklasse von Interesse ist, beschreiben wir nun neue, mit Hilfe desselben Syntheseprinzips erhaltene Homologe von **2** mit linearen und verzweigten Alkylgruppen, deren physikalische Konstanten und Analysenangaben Tab. 2 (S. 3350) bietet.

Alle diese Verbindungen sind feuchtigkeitsempfindliche, wenig beständige gelbe Flüssigkeiten, im Geruch Arylschwefelchloriden ähnlich. Analysendaten, Molrefraktion und IR-Spektren dieser Verbindungen sind im Einklang mit der Konstitution.

Die Molrefraktion wurde auf Grund der Additivität der Bindungsrefraktionen unter Benützung der in der Literatur³⁻⁵⁾ angegebenen Mittelwerte berechnet. Die IR-Spektren enthalten starke Absorptionsmaxima im Bereich 530, 650–670 und

1) XXVI. Mitteil.: *L. Almasi und A. Hantz*, Rev. roum. Chim. (im Druck).

2) *L. Almasi und A. Hantz*, Chem. Ber. **97**, 661 (1964); *L. Almasi und L. Paskucz*, ebenda **98**, 613 (1965).

3) *A. I. Vogel, W. I. Cresswell, G. Yefferey und J. Leicester*, J. chem. Soc. [London] **1952**, 514.

4) *R. Sayre*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5438 (1958).

5) *L. Almasi und A. Hantz*, Chem. Ber. **94**, 725 (1961).

1030/cm, charakteristisch für S—Cl-, P=S- bzw. P—OAlk-Gruppen. Die Bandenaufspaltung im Bereich 1380—1400/cm ermöglicht es, die Vertreter mit verzweigten von denen mit linearen Alkylgruppen zu unterscheiden.

Die physikalischen Konstanten und Analysendaten der erstmals hergestellten und als Ausgangsprodukte benötigten *O,O*-Dialkyl-S-morpholino-dithiophosphate gibt Tab. 1 (S. 3550).

O,O-Dialkyl-thiophosphoryl-schweifelchloride reagieren heftig mit *O,O*-Diäthyl-dithiophosphat (3) unter Bildung von Disulfiden des Typs 4, neben Trisulfiden des Typs 5 und *O,O*-Diäthyl-chlorothiophosphat (6).

Die Reinheit der Substanzen (getrennt durch fraktioniertes Kristallisieren, fraktioniertes Destillieren unter verminderter Druck, Chromatographieren an Silicagel-säule) wurde durch Dünnschichtchromatographie verfolgt.

Die Identifizierung der erhaltenen Verbindungen erfolgte:

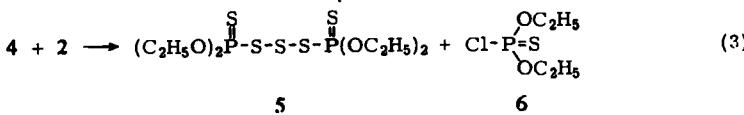
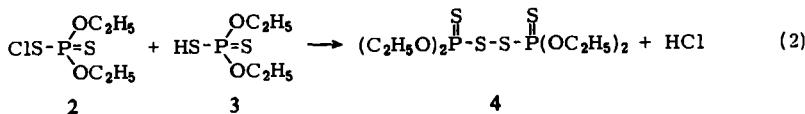
bei 4 durch die physikalischen Konstanten, Analysenwerte und IR-Spektren; sie stimmen überein mit den Daten der durch Oxydation von *O,O*-Diäthyl-dithiophosphat (3) mit Jod nach Literaturangaben⁶⁾ gewonnenen Verbindung;

bei 5 durch Analyse, Schmelzpunkt und IR-Spektrum, die mit den Literaturdaten⁸⁾ für diese Verbindung im Einklang sind. Der Misch-Schmp. war ohne Depression;

bei 6 durch Überführung in den *O,O*-Diäthylester der *p*-Jod-benzolsulfonylamido-thiophosphorsäure nach einer von uns früher beschriebenen Methode⁷⁾.

Das in kleiner Menge zurückgewonnene *O,O*-Diäthyl-dithiophosphat (3) wurde durch sein Nickelchelat identifiziert. Das nicht umgesetzte 3 spricht dafür, daß das in stöchiometrischer Menge eingesetzte *O,O*-Diäthyl-thiophosphoryl-schweifelchlorid (2) nicht ausschließlich zur Bildung von 4 verbraucht wurde.

Auf Grund der identifizierten Produkte nehmen wir folgenden Reaktionsablauf an:



Um zu prüfen, ob die Reaktion gemäß Gl. (3) ablaufen kann, setzten wir 4 mit 2 um und isolierten aus dem Reaktionsgemisch 5, 6 und 4.

Für den Verlauf der Reaktion (3) kann man folgende zwei Möglichkeiten diskutieren:

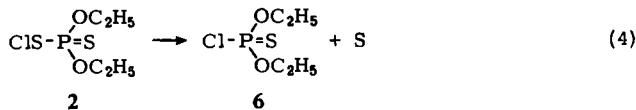
a) 2 bewirkt eine heterolytische Spaltung der P—S-Bindung des gebildeten 4; es entstehen 5 und 6.

6) M. I. Kabatschnik und T. A. Mastriukowa, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk 1953, 121, C. A. 48, 3244e (1954).

7) L. Almasi, N. Serban, E. Kolosi und Gh. Ilies, Studii și Cercetări de Chimie Cluj, VIII, 159 (1957), C. A. 52, 20013f (1958).

8) L. Malatesta, Gazz. chim. ital. 81, 596 (1951).

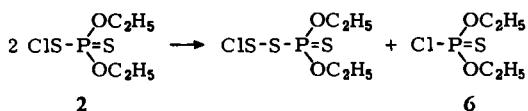
b) 2 zersetzt sich schon bei Raumtemperatur nach Gl. (4), und der bei dieser Reaktion gebildete Schwefel lagert sich an 4 an.



Die Bildung von 5 gemäß Reaktion (3) erklärt ein in der Literatur^{8,9)} viel behandeltes Problem: bei der allgemeinen Darstellungsmethode von 6 durch Chlorierung von *O,O*-Diäthyl-dithiophosphat bilden sich als Nebenprodukte 4 bzw. 5.

Hu Ping Fang und Mitarbb.⁹⁾, die auch das Zwischenprodukt 2 im Reaktionsgemisch nachweisen, erklären das Entstehen von 4, nicht aber das von 5.

*Malatesta*⁸⁾ vermutet, daß das Zwischenprodukt 2 eine Disproportionierung gemäß



erleidet und daß sich 5 als Endprodukt der Folgereaktion mit 3 bildet.

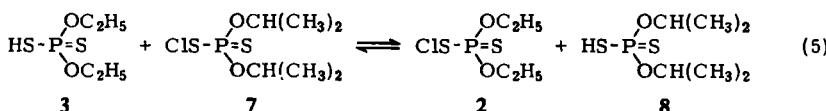
Obwohl wir *O,O*-Diäthyl-thiophosphoryl-schwefelchlorid (2) mehrmals im Lösungsmittel aufbewahrt und in vielen Typen von Reaktionen²⁾ verwendet haben, wurde die von *Malatesta*⁸⁾ angenommene Disproportionierung nie beobachtet, da sich diese Verbindung nach Gleichung (4) leicht zersetzt.

Bei der Umsetzung von *O,O*-Diisopropyl-thiophosphoryl-schwefelchlorid (7) mit *O,O*-Diäthyl-dithiophosphat (3) war das unsymmetrisch substituierte Disulfid 9 nicht nachzuweisen; vielmehr entstehen nur die symmetrisch substituierten Disulfide 4 und 10 als Hauptprodukte (85%).

Daneben findet man wenig 5 und *O,O*-Diisopropyl-chlorothiophosphat, nachgewiesen durch Überführung in den *O,O*-Diisopropylester der *p*-Jod-benzolsulfonyl-amido-thiophosphorsäure.

Diese Befunde scheinen uns folgende Deutung nahezulegen:

a) Eine Gleichgewichts-Austauschreaktion gemäß



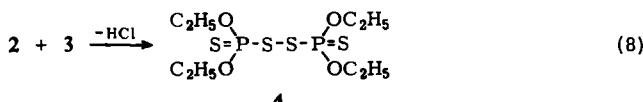
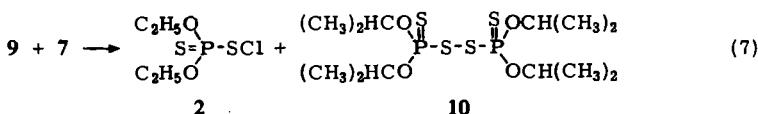
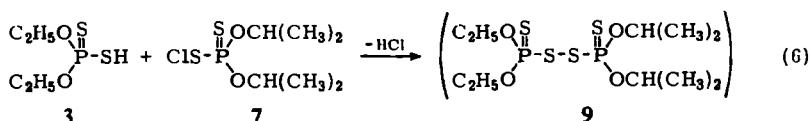
erklärt die Bildung der zwei symmetrisch substituierten Disulfide 4 und 10, gibt aber keine Antwort darauf, warum das unsymmetrisch substituierte Produkt 9 nicht entsteht.

Falls ein solches Gleichgewicht (5) vorhanden ist, sollte dessen Verschiebung in eine Richtung die Bildung eines der symmetrisch substituierten Disulfide unterdrücken.

⁹⁾ *Hu Ping Fang, Li-Schou-Cheng* und *Cheng-Wan-Yi*, Acta chim. sinica 22, 49 (1956)

Versetzt man 3 in 500-proz. Überschuß mit 7, so entsteht nur 4 und 8, was wir als Beweis für die oben vermutete Gleichgewichts-Austauschreaktion (5) ansehen.

b) *O,O*-Diisopropyl-thiophosphoryl-schwefelchlorid (7) verursacht eine Heterolyse der S—S-Bindung des in der ersten Phase gebildeten unsymmetrisch substituierten Disulfids 9; als Endprodukte der Folgereaktionen (7) und (8) bilden sich die symmetrischen Disulfide 10 und 4.



Um zu prüfen, ob die S—Cl-Bindung eine in einer Richtung bevorzugte Heterolyse der S—S-Bindung der Disulfide verursachen kann und sich als Endprodukte der Folgereaktionen die symmetrisch substituierten Disulfide bilden, wurde 4 mit *O,O*-Diisopropyl-thiophosphoryl-schwefelchlorid (7) versetzt. Aus dem Reaktionsgemisch werden in reinem Zustande 4, 5 und 10 isoliert, wie auch ein Gemisch der *O,O*-Diäthyl- und *O,O*-Diisopropyl-chlorothiophosphate, die in ein Gemisch der entsprechenden *p*-Jod-benzolsulfonylamido-thiophosphorsäure-dialkylester übergeführt werden.

Diese Reaktion beweist, daß die S—Cl-Bindung derartige Reaktionen induzieren kann. Die von ihr hervorgerufene, in einer Richtung bevorzugte Heterolyse der S—S-Bindung von Disulfiden ist literaturbekannt¹⁰⁾: Aryl-, Alkyl- und Aralkyl-disulfide gehen eine Austauschreaktion mit Arylschwefelchloriden ein, wobei sich immer nur die unsymmetrisch substituierten Disulfide bilden.

Die Gewinnung des unsymmetrisch substituierten Disulfids vom Typ 9 ist uns auch mit Hilfe anderer Methoden nicht gelungen: Bei der Umsetzung des Natrium-*O,O*-diäthyl-dithiophosphats mit *O,O*-Diisopropyl-thiophosphoryl-schwefelchlorid (7) wie auch bei der Oxydation eines äquimolaren Gemisches von 3 und 8 mit Jod entstehen nur die entsprechenden symmetrisch substituierten Disulfide.

Die Tatsache, daß auf keine Weise das unsymmetrisch substituierte Disulfid nachzuweisen ist, legt ein Gleichgewicht (9) nahe, das durch Entzug von 10 bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches völlig in Richtung a verschoben wird.



¹⁰⁾ C. G. Moore und M. Porter, J. chem. Soc. [London] 1958, 2890.

Die Möglichkeit eines solchen Gleichgewichts wird auch durch Literaturangaben¹¹⁾ gestützt, wonach bei unsymmetrisch substituierten aliphatischen Disulfiden Gleichgewichte ähnlicher Art existieren.

Der experimentelle Nachweis des Gleichgewichts (9) erfordert weitere Untersuchungen, die die Identifizierung einzelner Produkte nebeneinander in der Reaktionslösung ermöglichen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Umsetzungen wurden unter Feuchtigkeitsausschluß (CaCl_2 -Rohr) vorgenommen, die IR-Spektren^{*)} mit einem Zeiss UR-10 Spektralphotometer aufgenommen (Küvette mit 0.02 mm Schichtdicke).

Darstellung und Reinigung der *O,O*-Dialkyl-*S*-morpholino-dithiophosphate (Tab. 1) und *O,O*-Dialkyl-thiophosphoryl-schwefelchloride (Tab. 2) erfolgten nach den früher beschriebenen Methoden²⁾, die sich allgemein bewährten.

Tab. 1. Ausbeuten, physikalische Konstanten und Analysen der *O,O*-Dialkyl-*S*-morpholino-dithiophosphate

Verbindungen		% Ausb.	Schmp. (°C)	n_D^{20} d_4^{20}	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen
	$\text{O} \begin{array}{c} \text{OR} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4 \\ \\ \text{N}-\text{S}-\text{P}=\text{S} \\ \\ \text{OR} \end{array}$					P S
R = C ₃ H ₇		60	30	—	C ₁₀ H ₂₂ NO ₃ PS ₂ (299.4)	Ber. 10.35 21.42 Gef. 10.09 21.80
i-C ₃ H ₇		65	31	—	C ₁₀ H ₂₂ NO ₃ PS ₂ (299.4)	Ber. 10.35 21.42 Gef. 10.21 21.95
C ₄ H ₉		50	—	1.5127 1.1077	C ₁₂ H ₂₆ NO ₃ PS ₂ (327.4)	Ber. 9.46 19.58 Gef. 9.24 19.57
i-C ₄ H ₉		55	—	1.5120 1.1073	C ₁₂ H ₂₆ NO ₃ PS ₂ (327.4)	Ber. 9.46 19.58 Gef. 9.22 19.60

Tab. 2. Ausbeuten, physikalische Konstanten und Analysen der *O,O*-Dialkyl-thiophosphoryl-schwefelchloride

Verbindungen		% Ausb.	Sdp. (°C/Torr)	n_D^{20} d_4^{20}	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen
	$\text{CIS}-\text{P} \begin{array}{c} \text{OR} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{OR} \end{array}$					P Cl MR _D
R = C ₃ H ₇		65	93/0.6	1.5175 1.2015	C ₆ H ₁₄ ClO ₂ PS ₂ (248.7)	Ber. 12.46 14.27 62.59 Gef. 12.45 13.95 62.68
i-C ₃ H ₇		80	78/0.4	1.5145 1.1890	C ₆ H ₁₄ ClO ₂ PS ₂ (248.7)	Ber. 12.46 14.27 62.59 Gef. 12.34 13.87 63.02
C ₄ H ₉		60	102/0.5	1.5000 1.1375	C ₈ H ₁₈ ClO ₂ PS ₂ (276.8)	Ber. 11.19 12.82 71.88 Gef. 11.02 12.54 71.41
i-C ₄ H ₉		60	95/0.5	1.5020 1.1385	C ₈ H ₁₈ ClO ₂ PS ₂ (276.8)	Ber. 11.19 12.82 71.88 Gef. 11.14 13.05 71.75

^{*)} Die IR-Spektren der in dieser Arbeit besprochenen Verbindungen sollen in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“ (Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr.) referiert werden.

¹¹⁾ S. F. Birch, T. V. Cullum und R. A. Dean, J. Inst. Petroleum 39, 206 (1953), C. A. 48, 4428 (1954).

1. Reaktion von *O,O-Diäthyl-dithiophosphat* (**3**) mit *O,O-Diäthyl-thiophosphoryl-schwefelchlorid* (**2**): 4.2 g **3** in 10 ccm absol. Benzol werden bei 20–25° (Innentemperatur) mit 5.0 g **2** in 10 ccm absol. Benzol tropfenweise versetzt. Während des Zutropfens wird ein trockener Luftstrom durch das Reaktionsgemisch geleitet. 24 Stdn. später entfernt man das Lösungsmittel bei 20 Torr und fraktioniert den Rückstand bei 0.3 Torr:

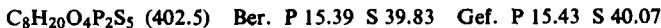
- a) 36–45°, 1 g;
- b) 45–150°, 0.2 g;
- c) 150–155°, 7.3 g.

0.2 g der Fraktion a) versetzt man mit Nickelsulfat, wobei sich das violette, charakteristische Nickelchelat des *O,O-Diäthyl-dithiophosphats* (**3**) bildet; es wird mit Chloroform extrahiert.

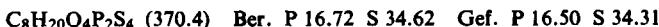
0.8 g der Fraktion a) setzt man mit dem *Natriumsalz des p-Jod-benzolsulfonamids* nach der von uns früher beschriebenen Methode⁷⁾ um: 0.4 g farblose Kristalle vom Schmp. 135°. Im Gemisch mit dem *O,O-Diäthylester der p-Jod-benzolsulfonylamido-thiophosphorsäure* vom Schmp. 135°⁷⁾ keine Depression.

Die Fraktion b), ein Gemisch der Fraktionen a) und c), wurde nicht untersucht.

Die Hauptfraktion c) wurde wie folgt behandelt: Nach Versetzen mit 12 ccm n-Heptan und Aufbewahren bei –5° scheiden sich farblose Kristalle aus. Aus n-Heptan kommen 0.3 g **5** vom Schmp. 72–73°. Lit.⁸⁾-Schmp. 72°. Misch-Schmp. ohne Depression.



Das Filtrat von **5**, eine gelbe Flüssigkeit, wird bei 20 Torr vom Lösungsmittel befreit (n_{D}^{20} 1.5620) und anschließend chromatographisch gereinigt (Silicagel-Säule, Länge 100 cm, Ø 4 cm, Lösungsmittel: 2% Äthyläther, 98% Benzin (70–85°), für 1 g Substanz 200 g Silicagel). Die Trennung und Reinheit wird durch Dünnschichtchromatographie verfolgt (mit Silicagel beschichtete Glasplatten 2×7 cm, Schichtdicke des Adsorbenten 0.1–0.3 mm, Laufmittel: 2% Äthyläther und 98% Benzin; Indikator: 5-proz. währ. Silbernitratlösung). Nach Abziehen des Eluenten bei 20 Torr nimmt man den Rückstand mit n-Heptan auf, bewahrt bei –40° auf und filtriert die ausgeschiedenen Kristalle rasch ab. Schmp. 23–24°. Ausb. 5.2 g **4**, n_{D}^{20} 1.5605, d_4^{20} 1.2520 (Lit.¹²⁾: n_{D}^{25} 1.5600).



2. Reaktion von *O,O-Diäthyl-thiophosphoryl-schwefelchlorid* (**2**) mit **4**: 5 g **4** und 3 g **2** in 15 ccm Benzol werden 24 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach Entfernen des Lösungsmittels (25 Torr) wird der Rückstand bei 0.4 Torr destilliert:

- a) 36–38°, 2.3 g, n_{D}^{20} 1.4700;
- b) 38–144°, 0.5 g;
- c) 144–156°, 4.5 g.

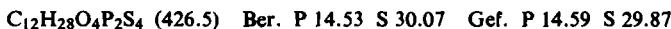
Fraktion a) wird mit dem *Natriumsalz des p-Jod-benzolsulfonamids* in den *O,O-Diäthylester der p-Jod-benzolsulfonylamido-thiophosphorsäure* übergeführt. Schmp. 134–135°. Misch-Schmp. ohne Depression. Fraktion c) liefert bei Aufarbeitung wie oben (1. c)) 1.5 g farblose Kristalle vom Schmp. 72° (Misch-Schmp. mit **5** ohne Depression) und eine Flüssigkeit mit n_{D}^{20} 1.5610, d_4^{20} 1.2540, nach dem IR-Spektrum identisch mit **4**.

3. Verhalten des *O,O-Diäthyl-thiophosphoryl-schwefelchlorids* (**2**) in Benzollösung: 3 g **2** werden in 10 ccm absol. Benzol 24 Stdn. aufbewahrt. Das Lösungsmittel wird bei 20 Torr

¹²⁾ *Hu Bin-Fan und Tschen-Van-I*, Ref.-J., Chem. 1957, 57565.

entfernt, der Rückstand abdestilliert. Sdp._{0.6} 42–43°, n_D^{20} 1.4690, Ausb. 2.5 g. In der Lit.¹³⁾ für 6 n_D^{20} 1.4685. Mit dem *Natriumsalz des p-Jod-benzolsulfonamids* entsteht der *O,O-Diäthylester der p-Jod-benzolsulfonylamido-thiophosphorsäure*. Schmp. 134–135°. Misch-Schmp. ohne Depression. Im Destillierkolben bleibt *Schwefel* zurück.

4. Reaktion von O,O-Diisopropyl-thiophosphoryl-schweifelchlorid (7) mit O,O-Diäthyl-dithiophosphat (3): 6.6 g 3 in 15 ccm absol. Benzol werden bei 20–25° (Innentemperatur) tropfenweise mit 8.8 g 7 in 10 ccm absol. Benzol versetzt. Nach 24 Stdn. wird das Lösungsmittel bei 30 Torr entfernt. Schon bei Raumtemperatur scheiden sich gelbe Kristalle aus, die nach Umkristallisieren aus n-Heptan bei 91° schmelzen. Lit.⁶⁾-Schmp. für 10 91–92°. Misch-Schmp. ohne Depression.



Aus dem im Kolben verbliebenen Rückstand scheiden sich bei 0° Kristalle aus, die aus Heptan bei 91–92° schmelzen (**10**). Gesamtausb. an reinem **10** 5 g. Aus dem Filtrat von **10** entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und destilliert den Rückstand i. Vak. (Ölbad 50°): 0.8 g einer Fraktion vom Sdp._{0.1} 31–32° geben mit dem *Natriumsalz des p-Jod-benzolsulfonamids* farblose Kristalle mit Schmp. 115–116°, Misch-Schmp. mit dem *O,O-Diisopropyl-ester der p-Jod-benzolsulfonylamido-thiophosphorsäure* ohne Depression.

Der Destillationsrückstand liefert nach Chromatographie 4.8 g reines **4**. Sdp._{0.4} 144°, n_D^{20} 1.5602, d_4^{20} 1.2523, und 0.1 g farblose Kristalle, Schmp. 72–73°, Misch-Schmp. mit **5** ohne Depression.

5. Reaktion von O,O-Diäthyl-dithiophosphat (3) (in 500-proz. Überschuß) mit O,O-Diisopropyl-thiophosphoryl-schweifelchlorid (7): 33 g 3 in 20 ccm absol. Benzol werden tropfenweise mit 4.4 g 7 in 10 ccm Benzol versetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei 15 Torr destilliert man das überschüss. **3** bei 0.6 Torr ab, wobei auch IR-spektroskopisch nachgewiesenes *O,O-Diisopropyl-dithiophosphat (8)* übergeht (8 wie auch das daraus gewonnene Nickelchelat zeigen im Bereich um 1380/cm eine aufgespaltene Bande). Aus dem Destillationsrückstand scheiden sich auch nach mehrtägigem Aufbewahren bei 0° keine gelben Kristalle aus. Der Rückstand wird i. Hochvak. destilliert. Ausb. 6.1 g **4** vom Sdp._{0.6} 148–149°, n_D^{20} 1.5595, d_4^{20} 1.2549. Schmp. 23–24°.

Wird in der obigen Reaktion **3** nur in 100-proz. Überschuß eingesetzt, so entsteht auch **10** in kleiner Menge.

6. Reaktion von O,O-Diisopropyl-thiophosphoryl-schweifelchlorid (7) mit **4:** Ein Gemisch aus 4.8 g **4** in 10 ccm absol. Benzol und 3.2 g **7** wird 24 Stdn. aufbewahrt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bei 15 Torr wird der Rückstand bei 0.5 Torr teilweise abdestilliert (Ölbad bis 65°). Sdp._{0.5} 42–45°, n_D^{20} 1.4660, Ausb. 1.5 g. Diese Fraktion (Gemisch der *O,O-Diäthyl- bzw. Diisopropyl-chlorothiophosphate*) gibt mit dem *Natriumsalz des p-Jod-benzolsulfonamids* Kristalle vom Schmp. 120–132°, wahrscheinlich ein Gemisch der entsprechenden Alkylester der *p-Jod-benzolsulfonylamido-thiophosphorsäure*.

Aus dem Rückstand der obigen Destillation scheiden sich gelbe Kristalle aus (**10**), die man abfiltriert. Der Rückstand liefert, nach den schon beschriebenen Bedingungen chromatographiert, reines **10**, **5** und **4**, identifiziert wie oben.

7. Reaktion von Natrium-O,O-diäthyl-dithiophosphat mit O,O-Diisopropyl-thiophosphoryl-schweifelchlorid (7): 2.9 g Natriumsalz, suspendiert in 10 ccm absol. Benzol, versetzt man mit 3.5 g **7**. Das ausgeschiedene Natriumchlorid wird abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die ausgeschiedenen gelben Kristalle (2.7 g) erwiesen sich als **10**, Ausb. fast quantitativ.

¹³⁾ J. H. Fletcher, J. C. Hamilton, I. Hechenbleikner, E. I. Hoeberg, B. I. Sertl und J. T. Cassaday, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3943 (1948).

8. Oxydation des Gemisches aus *O.O-Diäthyl-* (3) und *O.O-Diisopropyl-dithiophosphat* (8) mit Jod: Ein Gemisch aus 4.3 g 8 und 3.7 g 3 in 50 ccm Wasser wird unter kräftigem Rühren portionsweise mit 5 g *Jod* versetzt. Das Reaktionsgemisch wird dann mit Benzol extrahiert, die Benzolschicht mit je 100 ccm Wasser zweimal gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels scheiden sich bei Raumtemperatur gelbe Kristalle (10) aus, die abfiltriert werden; bei 0° vervollständigt man die Abscheidung, Gesamtausb. 3.8 g vom Schmp. $90-91^\circ$ (aus n-Heptan). Der Rückstand wird abdestilliert: 2.9 g 4 vom Sdp._{0.1} $135-136^\circ$.

[175/65]