

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Mémoire X: G. BRUNISHOLZ & E. VESCOVI, *Helv.* **42**, 1938 (1959).
- [2] P. PASCAL, *Nouveau Traité de chimie minérale*, Masson, Paris 1959, t. VII, p. 273.
- [3] J. J. ANGELOV, voir *Chem. Abstr.* **56**, 65c (1962); QUILL & ROBEY, *I. c.* [5].
- [4] J. N. FRIEND, *J. chem. Soc.* **1935**, 824 et 1430.
- [5] L. L. QUILL & R. F. ROBEY, *J. Amer. chem. Soc.* **59**, 2591 (1937).
- [6] V. J. IVERONOVA *et al.*, voir *Chem. Abstr.* **50**, 15717b (1956).
- [7] J. W. RICHARDSON *et al.*, *Analyt. Chemistry* **31**, 1599 (1959).
- [8] R. FLATT, J. WILHELM & G. BURKHARDT, *Helv.* **27**, 1600 (1944).
- [9] J. E. RICCI & J. FISCHER, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 1443 (1952).
- [10] R. FLATT, *Chimia* **6**, 62 (1952).
- [11] J. KÖRBL, R. PRIBIL & N. A. EMR, cf. *Z. anal. Chem.* **156**, 292 (1957); G. BRUNISHOLZ & M. RANDIN, *Helv.* **42**, 1932 (1959).
- [12] G. BRUNISHOLZ & J. P. QUINCHE, *Chimia* **15**, 343 (1960).
- [13] G. BRUNISHOLZ & R. MORET, *Chimia* **15**, 318 (1961).
- [14] F. A. H. SCHREINEMAKERS, *Z. physikal. Chem.* **11**, 81 (1893); A. E. HILL & J. E. RICCI, *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 4306 (1931).
- [15] J. P. QUINCHE, thèse de doctorat, Université, Lausanne 1960.
- [16] R. MORET, thèse doctorat, Université, Lausanne 1963.
- [17] A. M. KALO, thèse de doctorat, Université, Lausanne 1962.
- [18] H. W. ROOZEBOOM, *Z. physikal. Chem.* **30**, 385 (1899).
- [19] V. M. GOLDSCHMIDT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **60**, 1263 (1927).
- [20] D. H. TEMPLETON & C. H. DAUBEN, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5237 (1954).
- [21] M. AMADORI & G. PAMPANINI, *Atti Accad. Lincei* [5] **20**, II, 473 (1911); E. ZIMMER, Thèse de doctorat, Lausanne 1953.

**5. Organische Phosphorverbindungen X. Alkylierung von  
Phosphorthiohalogen-Verbindungen mit aluminiumorganischen  
Verbindungen. Ein neues Verfahren zur Darstellung von  
Halogenverbindungen von Thiophosphorsäuren, Thiophosphinsäuren  
und tertiären Phosphinsulfiden [1]<sup>1)</sup>**

von Ludwig Maier

(18. X. 63)

Kürzlich berichteten wir über die Alkylierung und Arylierung von Thiophosphoryltrichlorid mit Tetraalkyl- und Tetraaryl-blei-Verbindungen<sup>[2]</sup>.  $\text{AlCl}_3$  wirkt in dieser Reaktion als Katalysator. Es wurde vermutet, dass  $\text{AlCl}_3$  zunächst durch die organische Bleiverbindung alkyliert wird<sup>[3]</sup>, und dass dann die hierbei entstehende organische Aluminiumverbindung alkylierend auf  $\text{PSCl}_3$  einwirkt. Diese Hypothese konnte nun bestätigt werden.

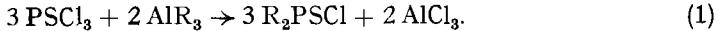
Organische Aluminiumverbindungen wurden schon vielfach zur Synthese von organischen Metall- und Metalloid-Verbindungen verwendet<sup>2)</sup>. So wurde unter anderem auch über die Alkylierung von  $\text{PCl}_3$  mit organischen Aluminiumverbindungen berichtet<sup>2)</sup><sup>[5][6]</sup>. Hierbei wurden, je nach dem angewandten Mengenverhältnis der

<sup>1)</sup> Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, Seite 33.

<sup>2)</sup> Über zusammenfassende Darstellung siehe<sup>[4]</sup>.

beiden Reaktionspartner, sowohl Mono- und Dialkylchlorphosphine als auch tertiäre Phosphine erhalten.

Im Gegensatz hierzu ist es mit  $\text{PSCl}_3$  und Trialkylaluminium-Verbindungen nicht möglich, durch Variation des Molverhältnisses der Reaktionspartner sowohl Mono- als auch Di- und Trialkylphosphorthio-Verbindungen zu erhalten; stets erhält man hier unter normalen Bedingungen hauptsächlich Dialkyl-thiophosphinsäurechloride nach Gl. (1):

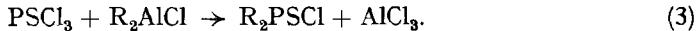


Durch Verlängerung der Reaktionszeit und durch Anwendung eines Molverhältnisses von  $\text{PSCl}_3 : \text{AlR}_3 = 1 : 1$  ist es zwar möglich, Trialkylphosphinsulfide in guten Ausbeuten nach (2) herzustellen, aber Monoalkyl-thiophosphonsäurechloride wurden

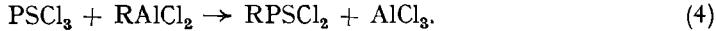


selbst bei einem grossen Überschuss an  $\text{PSCl}_3$  nur in unter 5% liegenden Ausbeuten erhalten.

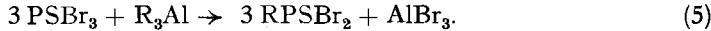
Ahnlich wie die Trialkylaluminium-Verbindungen verhalten sich auch die Dialkyl-aluminiumchloride. Hier erhielt man ebenfalls Dialkyl-thiophosphinsäurechloride, auch bei einem Überschuss an  $\text{PSCl}_3$ , als Hauptprodukt nach Gl. (3):



Mit Monoalkylaluminiumdichloriden als Alkylierungsreagens erhält man jedoch die für die Darstellung hochaktiver Insektizide[7] so wichtigen Alkyl-thiophosphonsäuredichloride nach Gl. (4) in guten Ausbeuten:



Schliesslich wurde auch noch das Verhalten von Thiophosphorylbromid gegen Trialkylaluminium-Verbindungen untersucht. Im Gegensatz zum  $\text{PSCl}_3$  erhält man hier bei einem Überschuss an  $\text{PSBr}_3$  hauptsächlich Monoalkyl-thiophosphonsäuredibromide nach Gl. (5), neben wenig Dialkyl-thiophosphinsäurebromid. Wahrschein-



lich sind hierfür sterische Gründe verantwortlich, denn normalerweise ist die P-Br-Bindung reaktiver als die P-Cl-Bindung.

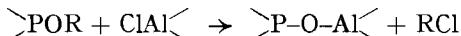
In einem Beispiel wird gezeigt, dass auch Alkyl-thiophosphonsäuredichloride der Alkylierung durch Trialkylaluminium-Verbindungen zugänglich sind (Gl. 6).



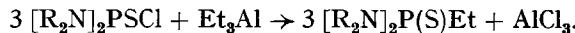
Auf diese Weise sind auch unsymmetrische Dialkyl-thiophosphinsäurechloride einfacher und billiger erhältlich als durch die bisher bekannten Verfahren [2][8][9].

Bei einem Versuch,  $\text{EtPSCl}_2$  aus  $\text{PSCl}_3$  und  $\text{EtAl(OEt)}_2$  herzustellen, wurden sowohl die Äthyl- als auch die Äthoxy-Gruppen des Aluminiums gegen Chlor ausgetauscht unter Bildung von phosphororganischen Verbindungen, die sowohl Äthyl- als auch Äthoxy-Gruppen an Phosphor gebunden haben.

Bei der Umsetzung von  $(\text{EtO})_2\text{PSCl}$  mit  $\text{Et}_3\text{Al}$  konnte ebenfalls kein  $\text{EtPS(OEt)}_2$  isoliert werden. Infolge von Nebenreaktionen wurden hier Verbindungen mit P-O-Al-Bindungen nach



gebildet [10]. Dagegen konnte bei der Umsetzung von Chlorothiophosphorsäure-bis-dimethylamid,  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{PSCl}$ , mit  $\text{Et}_3\text{Al}$  Äthyl-thiophosphonsäure-bis-dimethylamid in guter Ausbeute isoliert werden:



Die alkylierten Thiophosphorverbindungen lassen sich aus dem Reaktionsgemisch nicht destillieren, da sie, ähnlich wie  $\text{PSCl}_3$  [11], mit  $\text{AlCl}_3$  Additionsverbindungen bilden [9] [12] [13]. Da jedoch die Thiophosphon- und Thiophosphin-säurechloride relativ hydrolysebeständig sind, besonders bei tieferen Temperaturen und in saurer Lösung, werden die alkylierten Thiophosphor-Verbindungen vorteilhaft durch Hydrolyse des Reaktionsgemisches mit Eis und anschliessende Extraktion der Reaktionsprodukte durch inerte organische Lösungsmittel isoliert (Methode A). Man kann aber auch so aufarbeiten, dass man dem Gemisch Substanzen zusetzt, die mit  $\text{AlCl}_3$  stärkere Komplexe bilden als die Alkylphosphorthio-Verbindungen; geeignet sind z.B.  $\text{NaCl}$ ,

Tabelle I

*Physikalische Eigenschaften der dargestellten Alkyl-thiophosphonsäurehalogenide  $[\text{RP(S)X}_2]$*

R	X	Siedepunkt °C/Torr	$n_D^{20}$	Chemische Verschiebung in ppm., bez. auf 85-proz. $\text{H}_3\text{PO}_4$ als Referenz
$\text{CH}_3$	Cl	69–70/50 <sup>a)</sup>	1,5491	– 79,8 <sup>b)</sup>
$\text{C}_2\text{H}_5$	Cl	64–65/14 <sup>c)</sup>	1,5423	– 94,0 <sup>d)</sup>
$\text{C}_2\text{H}_5$	Br	82–86/10		– 41,5
<i>i</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$	Br <sup>e)</sup>	65–67/0,05	1,5989	– 36,0

<sup>a)</sup> Lit. [9]: Sdp. 69,5–70,5/50;  $n_D^{20} = 1,5499$ . <sup>b)</sup> Lit. [15]: – 79,8 ppm.

<sup>c)</sup> Lit. [9]: Sdp. 68–69/20;  $n_D^{20} = 1,5435$ . <sup>d)</sup> Lit. [15]: – 94,3 ppm.

<sup>e)</sup> Analyse:  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}_2\text{SP}$  (279,99) Ber. C 17,16 H 3,24 Br 57,09%  
Gef. , , 17,11 , , 3,08 , , 57,34%

Tabelle II

*Physikalische Eigenschaften der dargestellten Dialkyl-thiophosphinsäurehalogenide  $[\text{RR}'\text{P(S)X}]$*

R	R'	X	Sdp. °C/Torr	$n_D^{20}$	Chemische Verschiebung in ppm., bez. auf 85-proz. $\text{H}_3\text{PO}_4$ als Referenz
$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	Cl	85–87/10 <sup>a)</sup>	1,5379	– 97 <sup>b)</sup>
$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$ <sup>c)</sup>	Cl	99/10 oder 86,5/5 <sup>d)</sup>	1,5326	– 108 <sup>e)</sup>
$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	Br	92–93/10 <sup>f)</sup>		– 98,2 <sup>g)</sup>
<i>i</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$	<i>i</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$ <sup>h)</sup>	Cl	69–72/0,15	1,5108	– 100
<i>i</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$	<i>i</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$ <sup>i)</sup>	Br	81–84/0,05	1,5531	– 88,5

<sup>a)</sup> Lit. [8]: Sdp. 85–86°/10;  $n_D^{20} = 1,5359$ . <sup>b)</sup> Lit. [16]: – 98 ppm.

<sup>c)</sup> Analyse:  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{ClSP}$  (156,61) Ber. C 30,67 H 6,42% Gef. C 29,84 H 6,32%

Dampfdruckgleichung:  $\log P_{\text{Torr}} = -2719,2/T + 8,3069$ .

<sup>d)</sup> Lit. [9]: Sdp. 93–94°/6;  $n_D^{20} = 1,5286$ . <sup>e)</sup> Lit. [16]: – 108,3 ppm.

<sup>f)</sup> Lit. [17]: Sdp. 112,5°/12,5. <sup>g)</sup> Lit. [16]: – 98,3 ppm.

<sup>h)</sup> Analyse:  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{ClSP}$  (212,72) Ber. C 45,17 H 8,53% Gef. C 44,42 H 8,44%

<sup>i)</sup> Analyse:  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{BrSP}$  (257,18) Ber. C 37,36 H 7,05 Br 31,06%  
Gef. , , 36,76 , , 6,67 , , 31,49%

KCl[9][13] (Methode B), tertiäre Amine[5][14] und Äther[14] (Methode C). Besonders Dibutyläther hat sich als vorteilhaft erwiesen, da die hierbei anfallende Additionsverbindung  $\text{AlCl}_3 \cdot (\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$  bei 150°C unter Zurückgewinnung von  $\text{AlCl}_3$  und Dibutyläther zersetzt werden kann[14].

Die physikalischen Eigenschaften der dargestellten Alkyl-thiophosphonsäurehalogenide,  $\text{RPSX}_2$ , sind in Tabelle I und jene der Dialkyl-thiophosphinsäurehalogenide,  $\text{R}_2\text{PSX}$ , in Tabelle II zusammengefasst.

### Experimenteller Teil<sup>3)</sup>

(mitbearbeitet von **H. Pfister** und **A. Krebs**)

*Alkylierung von  $\text{PSCl}_3$  mittels  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .* – Methode A. Zu 76 g (0,45 Mol)  $\text{PSCl}_3$  tropft man langsam unter Stickstoff 11,4 g (0,1 Mol)  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ <sup>4)</sup>, gelöst in 50 ml Hexan. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird 2 Std. unter Röhren zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch auf Eis gegossen, die organische Schicht abgetrennt und die wässrige Schicht 2mal mit 50 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten Hexanextrakte werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und fraktioniert. Man erhält: 1) 17 g  $\text{PSCl}_3$ ; 2) 1 g  $\text{Et}_2\text{PSCl}_2$  (2%) (s. Tab. I); 3) 14 g  $\text{Et}_2\text{PSCl}$  (60%) (s. Tab. II); 4) 3 g  $\text{Et}_3\text{PS}$  (20%), Sdp. 110–119°/1,0 Torr.

Faktion 4 erstarrt beim Erkalten und schmilzt nach Umkristallisieren aus tiefsiedendem (20–40°) Petroläther bei 93,8° (Lit.: 94°[18]). Chemische Verschiebung – 54,5 ppm. (Lit.: – 54,5 ppm. [15]). Die Gesamtausbeute an äthylierten Phosphorthioverbindungen beträgt 82%, bezogen auf eingesetztes Triäthylaluminium.

Methode B. Zu 150 g (0,88 Mol)  $\text{PSCl}_3$  tropft man langsam 19,3 g (0,169 Mol)  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , gelöst in 90 ml Hexan, und kocht 2 Std. wie unter A beschrieben, wobei sich das Reaktionsgemisch in eine obere farblose Schicht (Hexan) und eine untere gelbe Schicht trennt. Nun wird fraktioniert destilliert. Nachdem das ganze Hexan und 47 g  $\text{PSCl}_3$  abdestilliert sind, werden 16 g trockenes, fein gemahlenes NaCl zugefügt und die Destillation unter reduziertem Druck fortgesetzt. Man erhält: 1) 44,5 g  $\text{PSCl}_3$  (insgesamt also 91,5 g, d. h. 61% des eingesetzten  $\text{PSCl}_3$ ); 2) 4 g  $\text{Et}_2\text{PSCl}_2$  (4,7%) (siehe Tab. I); 3) 27 g  $\text{Et}_2\text{PSCl}$  (68%) (siehe Tab. II); 4) 2 g  $\text{Et}_3\text{PS}$  (7,7%). Hier werden also 80,4% der Äthylgruppen des Triäthylaluminiums als äthylierte Phosphorthioverbindungen isoliert.

Methode C. Zu 101,5 g (0,6 Mol)  $\text{PSCl}_3$  tropft man unter Stickstoff langsam 17 g (0,15 Mol)  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , gelöst in 25 ml Hexan, und kocht 2 Std. wie unter A beschrieben. Nach dem Abkühlen setzt man 19,5 g Dibutyläther zu. Das Gemisch erwärmt sich unter Ausscheidung von  $\text{AlCl}_3 \cdot (\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$ . Man filtriert und fraktioniert das Filtrat. Man erhält: 1) 73 g  $\text{PSCl}_3$ ; 2) 4 g  $\text{Et}_2\text{PSCl}_2$  (5,3%); 3) 20 g  $\text{Et}_2\text{PSCl}$  (57,5%); 4) 2 g  $\text{Et}_3\text{PS}$  (8,6%). Es werden 71,4% der Äthylgruppen des Triäthylaluminiums als äthylierte Phosphorthioverbindungen isoliert. Die Ausbeute, berechnet auf verbrauchtes  $\text{PSCl}_3$ , beträgt 98%.

Die Bedingungen, unter denen die anderen Beispiele ausgeführt wurden, sind nebst den Ausbeuten an den verschiedenen Produkten in Tabelle III angegeben. Die physikalischen Daten der dargestellten Verbindungen sind in Tabellen I und II zusammengefasst.

Darstellung von  $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PSCl}$ . Zu 50 g (0,33 Mol)  $\text{CH}_3\text{PSCl}_2$  tropft man unter Stickstoff langsam 12,6 g (0,11 Mol)  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , gelöst in 50 ml Hexan. Es setzt eine schwach exotherme Reaktion ein. Nach 1 Std. Rückfluss destilliert man das Hexan ab, gibt 10 g getrocknetes, fein gemahlenes NaCl zu und setzt die Destillation unter verminderterem Druck fort. Man erhält: 1) 10 g  $\text{CH}_3\text{PSCl}_2$  (Ausgangsprodukt); 2) 16,5 g  $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PSCl}$  (36%) (siehe Tab. II).

Darstellung von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSCl}$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS}$ . Zu 55 g (0,32 Mol)  $\text{PSCl}_3$  werden unter Stickstoff 10 g (0,039 Mol)  $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  gegeben. Nach  $1\frac{1}{2}$  Std. Kochen unter Rückfluss wird auf Eis gegossen und 3mal mit je 50 ml Benzol extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Benzols und überschüssigen  $\text{PSCl}_3$  scheiden sich 4,5 g  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS}$  aus, Smp. 157–158°. Diese werden abfiltriert

<sup>3)</sup> Die Mikroanalysen wurden von A. PEISKER-RITTER, Brugg/AG, ausgeführt.

<sup>4)</sup>  $\text{EtAlCl}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ,  $\text{Et}_3\text{Al}$  und  $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$  waren Handelsprodukte der SCHERING AG., Bergkamen;  $\text{CH}_3\text{AlCl}_2$  wurde aus  $\text{Al}$ - und  $\text{CH}_3\text{Cl}$  bei 380° und gewöhnlichem Druck hergestellt.

Tabelle III. Alkylierung von Phosphorothiohalogeniden mit organischen Aluminiumverbindungen

Vers.-Nr.	Mol. Verhältnis PSCl <sub>3</sub> : R <sub>x</sub> AlCl <sub>3-x</sub>	Org. Al. Verb. R <sub>x</sub> AlCl <sub>3-x</sub>	ml Hexan	Rückfluss-zeit in Std.	Me-tho-eingesetztes R <sub>x</sub> AlCl <sub>3-x</sub>	Ausbeute in %, berechnet auf R <sub>x</sub> AlCl <sub>3-x</sub>	Gesamt-ausbeute in %			Ausbeute auf verbr. PSCl <sub>3</sub> berechnet		
							R <sub>x</sub> AlCl <sub>3-x</sub>	R <sub>2</sub> PSCl	R <sub>3</sub> PS			
			g	%	g	%	g	%	g	R <sub>x</sub> AlCl <sub>3-x</sub>		
1	0,88:0,55	CH <sub>3</sub> AlCl <sub>2</sub>	350	2	A	45,5	56	2	5,75	61,75	64	63,5
2	0,79:0,6	CH <sub>3</sub> AlCl <sub>2</sub>	800	3 <sup>1/2</sup>	B	37,7	42,2			42,2	26,5	40,5
3	1,0:0,5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> AlCl <sub>2</sub>	150 <sup>a)</sup>	3	A	40,7	50	4,3	10,8	7,8	31,2	52,2
4	0,9:0,3	Et <sub>2</sub> AlCl	90	3	A	0,5	19,5	43	1,0	4	47,5	47,5
5	0,45:0,1	Et <sub>3</sub> Al	80 <sup>b)</sup>	2	A	1	2	14	60	3	20	17
6	0,88:0,169	Et <sub>3</sub> Al	90	5 <sup>1/2</sup>	A	2	2,4	23	58	3	11,8	72,8
7	0,88:0,169	Et <sub>5</sub> Al	90	2 <sup>1/2</sup>	B	4	4,7	27	68	2	7,7	85
8	0,6:0,15	Et <sub>5</sub> Al	25	2	C	4	5,3	20	57,5	2	8,6	91,5
9	0,88:0,169	Et <sub>5</sub> Al	90	- c)	A		3,5	8,8		8,8	53	61,5
10	0,9:0,2	i-Bu <sub>3</sub> Al	90	2	A		30,5	48	2,3	5	77	34,7
11	0,28 <sup>e):0,088</sup>	Et <sub>5</sub> Al	70	1	A	35 <sup>f)</sup>	52,6	5 <sup>g)</sup> 18,9		71,5	10	65,3 <sup>e)</sup>
12	0,28 <sup>e):0,09</sup>	i-Bu <sub>3</sub> Al	70	1	A	15,6 <sup>f)</sup> 20,6	1,8 <sup>g)</sup> 5,2		25,8	1	22,4 <sup>e)</sup>	

a) Bei einem Versuch mit C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> als Lösungsmittel wurde keine Äthylphosphorverbindung erhalten, sondern es wurde ausschließlich C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PSCl<sub>2</sub> und (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PSCl gebildet. In diesem Falle hatte also Et<sub>2</sub>AlCl<sub>2</sub> als FRIEDEL-CRAFTS-Katalysator gewirkt [19].

b) Hier wurde Toluol als Lösungsmittel verwendet. Neben den äthylierten Phosphorverbindungen wurde eine kleine Menge hochsiedendes geliches Öl erhalten (Sdp. 110–170°/0,01 Torr), das nach dem IR-Spektrum Tolylgruppen enthielt. Es war also hier ebenfalls zu einem geringen Teil eine FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion eingetreten.

c) Nach Beendigung des Zutropfens von Et<sub>5</sub>Al wurde sofort hydrolysiert.

d) Nicht bestimmt. e) PSBr<sub>3</sub>. f) RFSBBr<sub>2</sub>. g) R<sub>2</sub>PSBr.

und das Filtrat destilliert. Man erhält 2,6 g (17,8%)  $(C_6H_5)_3PSCl$ , Sdp. 147–148/0,005 Torr, und zusätzlich 3,2 g  $(C_6H_5)_3PS$  aus dem Destillationsrückstand. Gesamtausbeute: 7,7 g (67,5%)  $(C_6H_5)_3PS$  und 2,6 g (17,7%)  $(C_6H_5)_2PSCl$ .

*Darstellung von  $Et_3PS$ .* Zu 25 g (0,15 Mol)  $PSCl_3$  tropft man langsam in einer Argonatmosphäre 20 ml (16,8 g) (0,15 Mol)  $AlEt_3$ , gelöst in 50 ml Hexan. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wird das Hexan bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand 20 Std. im Ölbad auf 140° erhitzt. Dann wird das Gemisch auf Eis gegossen und 3mal mit Benzol extrahiert. Die Benzoolextrakte werden über  $Na_2SO_4$  getrocknet und das Benzol abdestilliert. Aus dem Rückstand scheiden sich lange farblose Nadeln von  $Et_3PS$  ab (7 g). Diese werden abfiltriert, und das Filtrat wird fraktioniert. Man erhält: 1) 7,5 g  $Et_3PS$ , Sdp. 90–120°/0,1 Torr, das im Kühlern auskristallisiert; 2) 1 g Rückstand. Durch Umkristallisation der gesamten Menge  $Et_3PS$  aus Petroläther (Sdp. 100–120°) erhält man 13,5 g (60%) reines  $Et_3PS$ , Smp. 93,8°. Chemische Verschiebung – 54,5 ppm.



Wurde beim gleichen Verhältnis der Reaktionspartner nur 2 Std. auf 80° erwärmt, so wurde als Hauptprodukt  $Et_2PSCl$  neben wenig  $Et_3PS$  gebildet.

*Umsetzung von  $PSCl_3$  mit  $EtAl(OEt)_2$ .* 68 g (0,4 Mol)  $PSCl_3$  und 48,2 g (0,33 Mol)  $EtAl(OEt)_2$  (dargestellt aus  $Et_3Al + 2 HOEt$ ) werden in 50 ml Hexan 8 Std. zum Rückfluss erwärmt. Dann wird das Gemisch auf Eis gegossen, mit Benzol extrahiert, die Benzoolextrakte über  $Na_2SO_4$  getrocknet und fraktioniert. Man erhält: 1) 18 g  $PSCl_3$ ; 2) 21 g einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 96–100°/14 Torr,  $n_D^{20} = 1,5037$ .

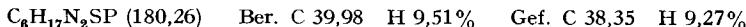
Analyse: Gef. C 19,67; 19,61; H 4,20; 4,28; Cl 30,64; P 17,58; S 17,84%; O (aus Differenz) 10,07%.

Diese Daten entsprechen ungefähr der Formel  $C_6H_{15}O_2Cl_3S_2P_2$ . Es sind also sowohl die Äthyl- als auch die Äthoxy-Gruppen der Aluminiumverbindung gegen Cl ausgetauscht worden. Das IR-Spektrum von Fraktion 2 zeigt die Anwesenheit von P=S (652 cm<sup>-1</sup>), P–O–C (1020 cm<sup>-1</sup>), P–O–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (1160 cm<sup>-1</sup>) und P–C (725 cm<sup>-1</sup>). Das Gas-Chromatogramm (Schamottpulver bezogen mit Siliconöl, 190°, 200 Torr; He) gibt 5 Banden mit den Retentionszeiten 9 Min., 11,5 Min., 13,4 Min., 17 Min. und 20 Min. Es sind also mindestens 5 Verbindungen anwesend. Das <sup>31</sup>P NMR-Spektrum zeigt die Anwesenheit von sogar 6 Verbindungen mit den Verschiebungen: – 106,5 ( $Et_2PSCl$  Spur); – 95,7 ( $EtPSCl_2$  Spur); – 71,0 [ $Et(EtO)PSCl?$ ]; – 68,4 [ $(EtO)_2PSCl$ ]; – 53,4 ( $EtOPSCl_2?$ ) und – 34,0 ( $PSCl_3$ ) ppm. an.

Das Gemisch konnte durch Destillation nicht aufgetrennt werden.

*Umsetzung von  $[(CH_3)_2N]_2PSCl$  mit  $Et_3Al$ .* Zu 40 g (0,214 Mol)  $[(CH_3)_2N]_2PSCl$  tropft man unter Stickstoff 8,4 g (0,0736 Mol)  $AlEt_3$  in 50 ml Hexan. Es setzt exotherme Reaktion ein, und das Hexan kommt zum Sieden. Nach 3 Std. Rückfluss wird auf Eis gegossen, 3mal mit je 100 ml  $C_6H_6$  extrahiert, und die Benzoolextrakte werden nach Trocknung über  $Na_2SO_4$  fraktioniert. Man erhält: 1) 5 g Ausgangsprodukt, Sdp. 95–105°/10 Torr; 2) 31 g (80,2%)  $EtP(S)(NMe_2)_2$ , Sdp. 112–116°/10 Torr,  $n_D^{20} = 1,5148$ ; 3) 3,6 g gelbliche Flüssigkeit als Rückstand.

Fraktion 2 (Cl 1,46%!) ist noch verunreinigt mit etwas Ausgangsprodukt. Durch 3maliges Waschen mit  $NaHCO_3$ -Lösung und nochmalige Destillation wurden 22 g (57%) reines  $EtP(S)(NMe_2)_2$ , Sdp. 120–125°/12 Torr,  $n_D^{20} = 1,5145$ , chemische Verschiebung – 83,8 ppm., erhalten.



## SUMMARY

The reaction of  $PSCl_3$ ,  $RPSCl_2$ ,  $(EtO)_2PSCl$ ,  $[(CH_3)_2N]_2PSCl$  and  $PSBr_3$  with  $CH_3AlCl_2$ ,  $EtAlCl_2$ ,  $EtAl(OEt)_2$ ,  $Et_3Al$ ,  $Ph_3Al$  and  $(i-C_4H_9)_3Al$  has been studied. The preparation of thiophosphonic dihalides,  $RPSX_2$  [R =  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $i-C_4H_9$ ; X = Cl, Br], thiophosphinic halides,  $RR'PSX$  [RR' =  $C_2H_5$ ,  $i-C_4H_9$ , Ph; X = Cl, Br, and R =  $CH_3$ , R' =  $C_2H_5$ , X = Cl], as well as tertiary phosphine sulfides,  $R_3PS$  [R =  $C_2H_5$ ,  $i-C_4H_9$ , Ph] is described. The preparation of  $[(CH_3)_2N]_2P(S)Et$  is also reported.

## LITERATURVERZEICHNIS

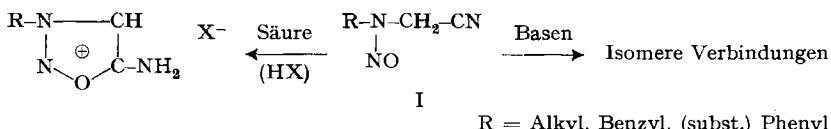
- [1] IX. Mitteilung: L. MAIER, Helv. **46**, 2667 (1963).  
 [2] L. MAIER, J. inorg. nucl. Chemistry **24**, 1073 (1962).  
 [3] H. GILMAN & L. D. APPERSON, J. org. Chemistry **4**, 162 (1939).  
 [4] a) K. ZIEGLER, *Organoo-aluminum Compounds*, in in Organometallic Chemistry, ACS. Monograph Nr. 147, edited by H. ZEISS, Reinhold Publishing Corp., New York 1960, Seiten 242–251, und b) H. JENKNER, Chemiker-Ztg./Chem. Apparatur **86**, 527, 563 (1962).  
 [5] K. WEYER, Dissertation TH. Aachen, 1956.  
 [6] L. I. SACHARKIN & O. J. OCHLOBRYSTIN, Doklady Akad. Nauk SSSR. **116**, 236 (1957); Izvest. Akad. Nauk SSSR., Abt. chem. Wiss., **1958**, 1006.  
 [7] A. I. RAZUMOV, O. A. MUKHACHEVA, I. V. ZAIKONNIKOVA, N. N. GODOVNIKOV & N. I. RIZPOLOZHENSKIĬ, Akad. Nauk SSSR., Trudy 1-oi Konferents. **1955**, 205; C. A. **52**, 293e (1958); F. W. HOFFMANN & T. R. MOORE, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1150 (1958); R. CÖLLN & G. SCHRADER, DBP. **1099535** (1961); G. SCHRADER, DBP. **1114489** (1961); E. SCHEGK, H. H. SCHLÖR & G. SCHRADER, Belg. Pat. 568845 und 568698; G. SCHRADER, DBP. **1058055** (1959); H. SCHLÖR & G. SCHRADER, DBP. **1059456** (1959); G. SCHRADER, DBP. **1078125** (1960).  
 [8] L. MAIER, Chem. Ber. **94**, 3051 (1961) und hierin zitierte Referenzen.  
 [9] P. KOMKOV, S. Z. IVIN & K. V. KARAVANOV, Ž. obšč. Chim. SSSR. **28**, 2988, 2990 (1958).  
 [10] K. ANDRIANOV *et al.* Ž. obšč. Chim. **37**, 228 (1961); C. A. **55**, 22103d (1962).  
 [11] F. JELLINEK & W. VAN DER VEER, Seventh International Conference on Coordination Chemistry, Stockholm und Uppsala, Schweden, Juni 1962, Abstracts of Papers, Seite 230.  
 [12] A. M. KINNEAR & E. A. PERREN, J. chem. Soc. **1952**, 3437.  
 [13] R. SCHLIEBS, DPA **1119862** (Dezember 1961).  
 [14] W. P. NEUMANN, Liebigs Ann. Chem. **653**, 157 (1962).  
 [15] N. MULLER, P. C. LAUTERBUR & J. GOLDENSON, J. Amer. chem. Soc. **78**, 3557 (1956).  
 [16] K. MOEDRITZER, L. MAIER & L. C. D. GROENWEGHE, J. Chem. Eng. Data **7**, 307 (1962).  
 [17] W. KUCHEN & H. BUCHWALD, Liebigs Ann. Chem. **652**, 28 (1962).  
 [18] G. M. KOSOLAPOFF, Organophosphorus Compounds, John Wiley and Sons, Inc., New York 1950, Seite 117.  
 [19] L. MAIER, Helv. im Druck.

## 6. Über eine neuartige Basen-katalysierte Umlagerung der Nitroso-Gruppe

von H. U. DAENIKER<sup>1)</sup>

(23. X. 63)

N-Substituierte N-Nitroso-aminoacetonitrile (I) verwandeln sich unter dem Einfluss starker Säuren in Sydnoniminsalze. Im Zusammenhang mit unseren diesbezüglichen Arbeiten [1]<sup>2)</sup> haben wir auch die Reaktion von I mit Basen näher untersucht. Wie wir gefunden haben, findet dabei schon unter milden Bedingungen eine Isomerisierung statt.



<sup>1)</sup> Vorgetragen am 19. IUPAC-Kongress in London, 16. Juli 1963.

<sup>2)</sup> Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 45.