

O,O-DIMETHYL-S-(2,4-DINITROPHENYL)THIOPHOSPHAT

K. PILGRAM¹

Aus der Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m.b.H. Schloss Birlinghoven-Siegbach

(Received in Germany 9 September 1966; accepted for publication 23 September 1966)

Zusammenfassung—O,O-Dimethyl-S-(2,4-dinitrophenyl) thiophosphat (I) ist nicht lagerungsbeständig und zersetzt sich schon im Dunkeln und in Abwesenheit von Luftsauerstoff bei 0–20° allmählich, schneller beim Erhitzen in inerten Lösungsmitteln, zu Bis(2,4-dinitrophenyl) disulfid (II) und Trimethylphosphat. In Gegenwart von Luftsauerstoff reagiert I mit n-Butanol unter Bildung von II und n-Butyl-dimethylphosphat. Mit Cyclohexylamin bildet sich aus I in Gegenwart oder Abwesenheit von Luftsauerstoff II, sowie Bis(2,4-dinitrophenyl)-sulfid, 2,4-Dinitrophenyl-methylsulfid und das Cyclohexylammonium-salz der Cyclohexylamido-methylphosphorsäure. Die Umsetzung von 2,4-Dinitrophenylrhodanid mit Triäthylphosphit in Dimethylsulfoxyd (DMSO) liefert neben Dimethylsulfid und Triäthylphosphat Bis(2,4-dinitrophenyl)-sulfid und O,O,O-Triäthylthiophosphat.

Abstract—O,O-Dimethyl-S-(2,4-dinitrophenyl) phosphorothioate (I) cannot be stored indefinitely and decomposes readily even in the dark and absence of air-oxygen at 0–20°, faster on heating in inert solvents, to give bis(2,4-dinitrophenyl) disulfide (II) and trimethylphosphate. In the presence of air-oxygen I reacts with n-butanol with formation of II and n-butyl dimethylphosphate. With cyclohexylamine and I, in the presence or absence of air-oxygen, formation of II as well as bis(2,4-dinitrophenyl) sulfide, 2,4-dinitrophenyl-methylsulfide and the cyclohexylammonium salt of cyclohexylamido-methylphosphoric acid takes place. 2,4-Dinitrophenyl-thiocyanate reacts with triethylphosphite in dimethylsulfoxide (DMSO) to give dimethylsulfide and triethylphosphate as well as bis(2,4-dinitrophenyl)-sulfide and O,O,O-triethylphosphorothioate.

KÜRZLICH² berichteten wir über die Thermolyse von O,O-Dialkyl-S-aryl-thiophosphorsäureestern, wobei neben Alkylmeta- oder -polyphosphaten in guten bis quantitativen Ausbeuten Alkyl-aryl-thioäther erhalten wurden (Gl. 1). Hierbei zeigten nur die O,O-Dialkyl-S-(2,4-dinitrophenyl) thiophosphate ein abnormales Verhalten.



Beim Erhitzen oberhalb 100° zersetzten sie sich spontan, und obwohl beim Erhitzen in siedendem Xylol schonender Zerfall eintrat, konnte kein Alkyl-(2,4-dinitrophenyl) thioäther isoliert werden.

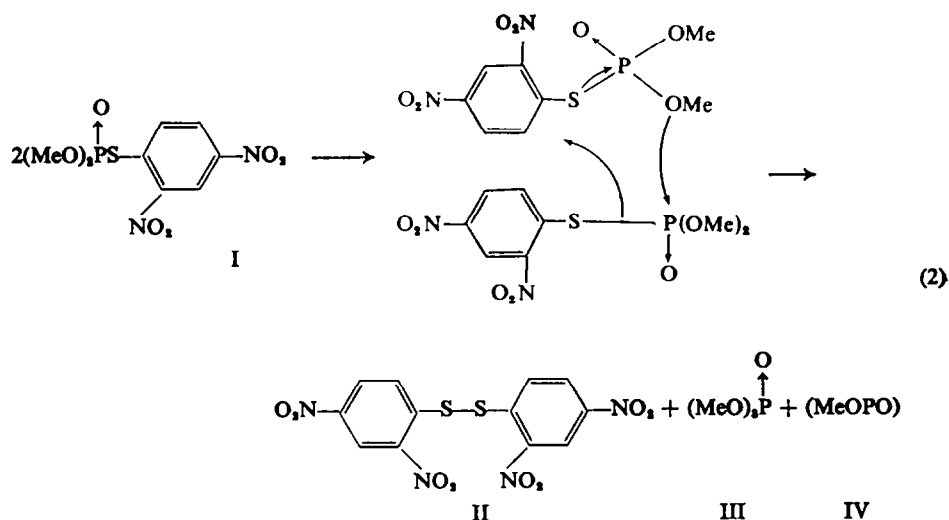
In der vorliegenden Mitteilung wird über die Beständigkeit des O,O-Dimethyl-S-(2,4-dinitrophenyl) thiophosphorsäureesters (I) und sein Verhalten gegenüber Alkoholen und Aminen berichtet. Die herbizide³ Wirksamkeit von I sowie einer Anzahl anderer O,O-Dialkyl-S-aryl-thiophosphate ist Gegenstand einer Patentschrift. Analytische und physikalische Daten von I wurden allerdings nicht mitgeteilt.

¹ Neue Anschrift: Shell Dev. Co., Modesto, Calif., U.S.A.

² K. Pilgram und F. Korte, *Tetrahedron* **21**, 1999 (1965).

³ Amer. Pat. 2,861,876 (1958) Erf. G. H. Birum; *Chem. Abstr.* **53**, 8527.

Der Ester I entsteht in 77% Ausbeute (Schmp. 62–63°, hellgelbe Kristalle aus Methanol bei der Umsetzung von 2,4-Dinitrophenylsulfenylchlorid mit Trimethylphosphit. Er ist nicht lagerungsbeständig und zersetzt sich vollständig nach Gleichung (2), wobei der Schmelzpunkt innerhalb einiger Wochen bis auf etwa 240–245° ansteigt. Gleichzeitig färbt sich das Produkt dunkelbraun. Die Bildung von II und III erfolgt möglicherweise über einen Zwischenzustand, welcher nach einem Mehrzentrenmechanismus weiter reagiert. Der Einfluss von Licht und Luftsauerstoff auf diesen Zerfall ist gering, da Proben von I, unter Reinstargon im Dunkeln bei 0° aufbewahrt, der gleichen Reaktion unterliegen. Trimethylphosphat (III) lässt sich mit Äther

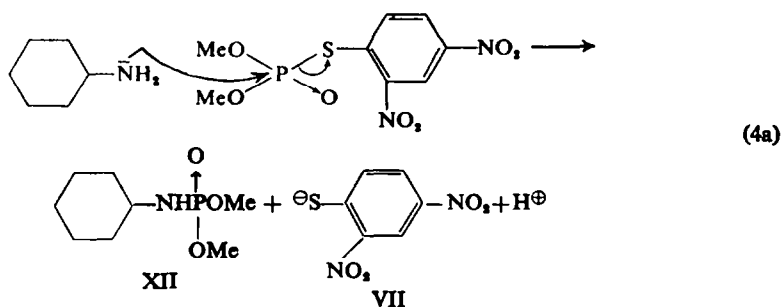
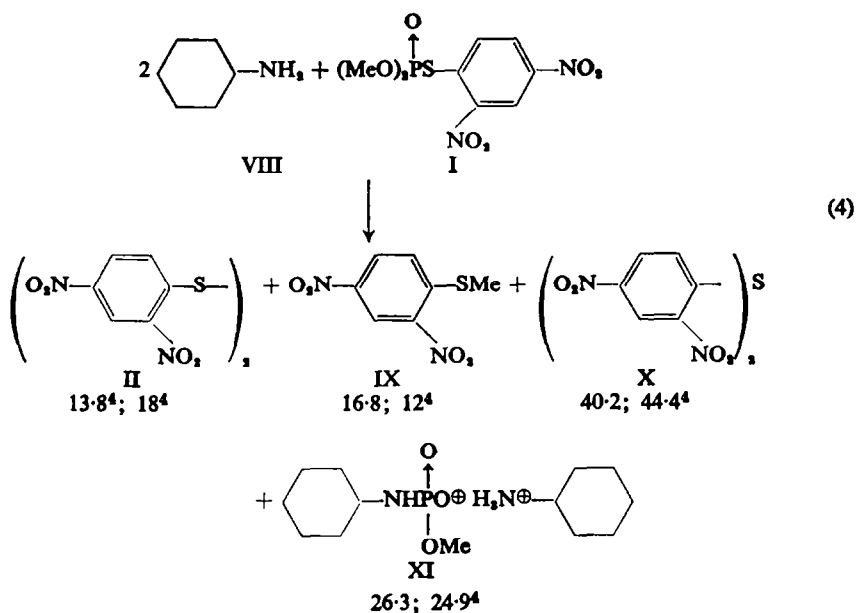
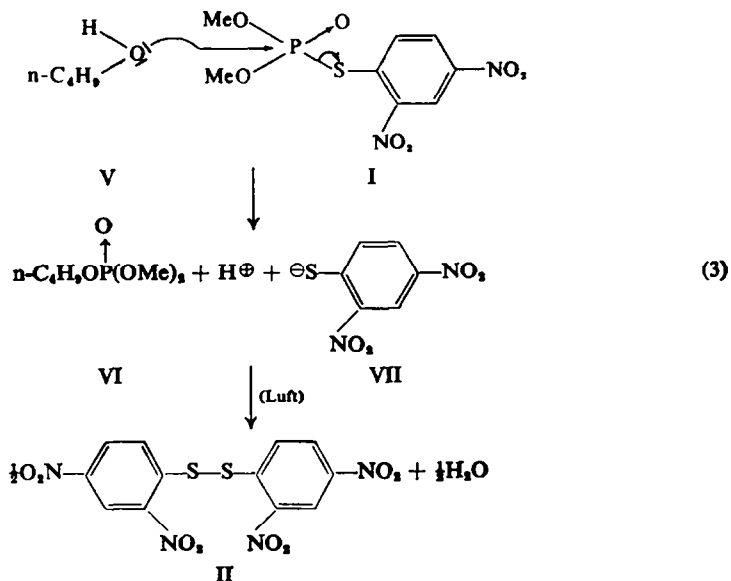


extrahieren oder durch Vakuumdestillation entfernen. Auf diese Weise wurden 99·8% des nach Gl. (2) gebildeten III isoliert. Der Rückstand bestand aus II und den Folgeprodukten von IV, welche nicht untersucht wurden. Nach der Zersetzung von I in siedendem Chlorbenzol konnte II in 45·8% Ausbeute erhalten werden.

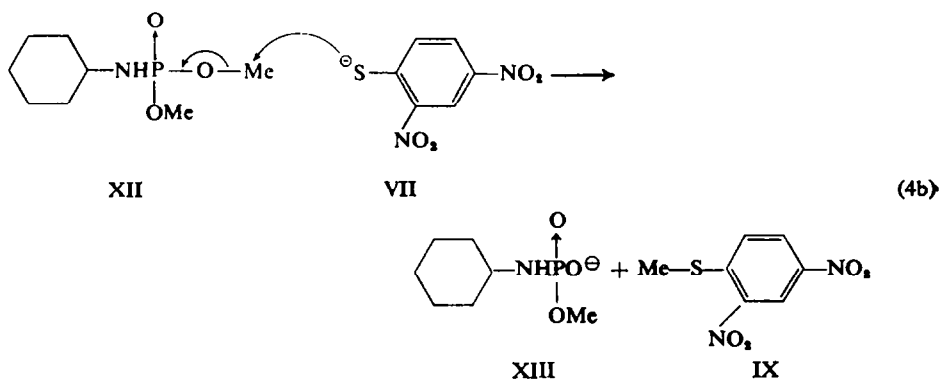
Bei der Umsetzung von I mit n-Butanol (V) bei Raumtemperatur entsteht II (88·5%) und n-Butyldimethylphosphat (VI; 47·6%). Insbesondere beim Durchleiten eines mässigen Luftstromes verläuft diese oxydierende Phosphorylierung von V besonders schnell (Gl. 3). Das Phosphorylierungsvermögen von I wird verständlich, wenn man berücksichtigt, dass die P-S-Bindungsstärke durch den elektronenanziehenden 2,4-Dinitrophenylrest eine Schwächung erfährt, und dieser als stabiles mesomeres Anion (VII) eliminiert werden kann.

Mit Cyclohexylamin (VIII) bildet I in Chloroformlösung II, 2,4-Dinitrophenylmethylthioäther (IX), Bis(2,4-dinitrophenyl) thioäther (X) und Cyclohexylammonium-cyclohexylamido-methylphosphat (XI) (Gl. 4).

Die Bildung des schwefelfreien Salzes XI lässt erkennen, dass die Reaktion primär zu einer Lösung der P-S-Bindung in I führt. (Gl. 4a). Auch in diesem Fall fungiert also als Zentralatom des nukleophilen Angriffs das Phosphoratom von I. Das eliminierte 2,4-Dinitrothiophenolat-anion (VII) wird teilweise gemäss Gl. (3) zu II oxydiert. Andererseits wirkt es weiter entalkylierend auf das gebildete Cyclohexylamidodimethylphosphat (XII) ein, und so wird in diesem Fall die Bildung von IX

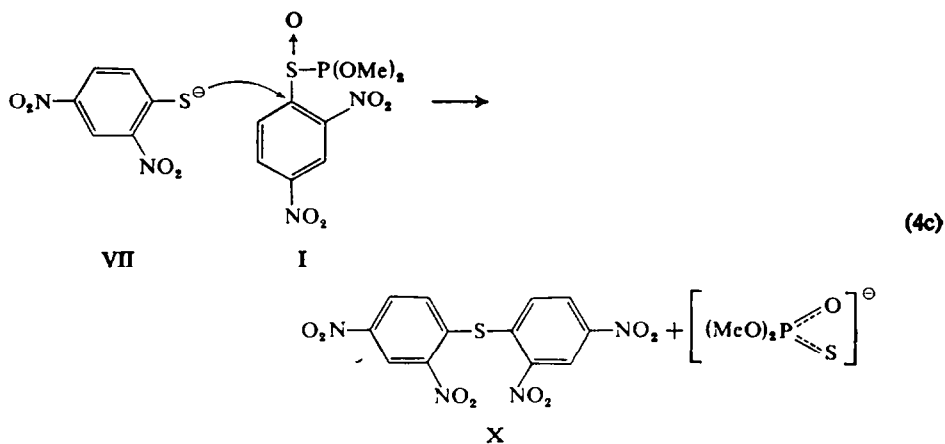


⁴ Erste Zahl: Ausbeute in Abwesenheit von Sauerstoff; zweite Zahl: Ausbeute beim Durchleiten von Luft.

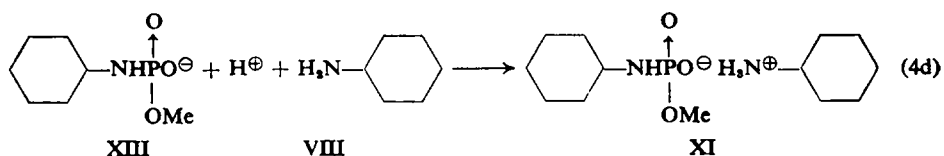


verständlich (Gl. 4b). In Gegenwart von Luftsauerstoff wird etwas mehr II gebildet als IX, da VII durch Oxydation zu II der Entalkylierungsreaktion (Gl. 4b) teilweise entzogen wird. Der Alkylierung ist also eine Acylspaltung von I vorangegangen. Dieses Reaktionsverhalten zeigen auch Trialkylthiophosphate und schwefelfreie Phosphorsäureester gegenüber Alkoholationen.⁵

Der Bildung von X, dem Hauptprodukt der Reaktion, geht wahrscheinlich ein nukleophiler Angriff von VII auf eine der im Reaktionsgemisch vorhandenen 2,4-Dinitrophenylthioverbindungen, beispielsweise wiederum I, gemäss Gl. (4c) voraus.



Im weiteren Verlauf der Reaktion vereinigt sich das gebildete Cyclohexylamido-methylphosphatanion (XIII) unter Aufnahme eines Protons mit VIII und bildet das farblose, wasserlösliche, schwefelfreie Salz XI vom Schmp. 173° (Gl. 4d).

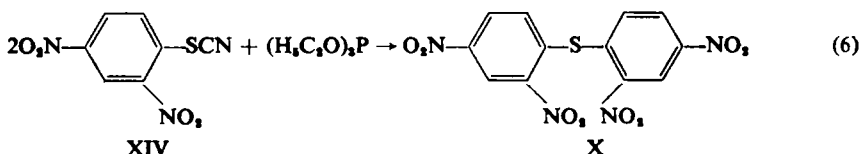


* Literaturübersicht: G. Hilgetag und H. Teichmann, *J. Prakt. Chem.* (4) 8, 97 (1959).

Beim Versuch, den O,O-Diäthyl-S-(2,4-dinitrophenyl) thiophosphorsäureester durch Reaktion von Triäthylphosphit mit 2,4-Dinitrophenylrhodanid (XIV) in DMSO als Lösungsmittel bei 70–100° darzustellen, wird X (Ausb. 65·5%) erhalten. Dieses Ergebnis bestätigt die früher gemachte Beobachtung,⁶ wonach bei der Umsetzung von XIV mit Trimethylphosphit in Dimethylformamid als Lösungsmittel X in 66·7% Ausbeute erhalten werden konnte. Beim Versuch mit DMSO als Lösungsmittel fällt auf, dass das Phosphit bevorzugt das DMSO zu Dimethylsulfid (DMS) reduziert und dabei zu Triäthylphosphat oxydiert wird (Gl. 5). Erst wenn alles



DMSO zu DMS reduziert worden ist, reagiert überschüssiges Phosphit mit XIV unter Bildung von X (Gl. 6). Es ist bemerkenswert, dass Triäthylphosphit allein selbst bei stundenlangem Erhitzen am Rückfluss DMSO nicht zu reduzieren vermag. Eine



Erklärung für die katalytische Wirksamkeit von XIV beim Ablauf der Reaktion Gl. (5) haben wir zur Zeit nicht.

EXPERIMENTELLER TEIL

(Zusammen mit Herrn F. Görden)

O,O-Dimethyl-S-(2,4-dinitrophenyl) thiophosphat (I). Zu einer Lösung von 46·9 g (0·2 Mol) 2,4-Dinitrophenylsulfenylchlorid in 250 ml trockenem Methylenchlorid wurden unter Rühren 26·3 g (0·22 Mol) Trimethylphosphit zugegeben, wobei ständig ein mässiger Strom trocknen N₂ durch die Lösung perlte. Während der Phosphitzugabe begann das Methylenchlorid zu siedeln. Nach weiterem einstündigen Rühren wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in 80 ml absolutem Methanol gelöst und durch längeres Abkühlen in einer CO₂-Aceton-Kältesole zur Kristallisation gebracht. Nach dem Absaugen auf einer Kältenutsche wurde der gelbe Kristallbrei nochmals aus MeOH umkristallisiert, abgesaugt und im Vakuumexsiccator über CaCl₂ getrocknet. Es wurden 52·8 g (77·2%) I in Form hellgelber Kristalle erhalten, welche bei 62–63°C schmolzen. Wenn bei der Darstellung des Thiophosphats nicht unter sorgfältigem Feuchtigkeitsschluss gearbeitet wurde, erniedrigte sich die Ausbeute an I beträchtlich wegen der Feuchtigkeitsempfindlichkeit des 2,4-Dinitrosulfenylchlorids. (Analyse: C₈H₈N₂O₇PS (308·2) Ber: C, 31·2; H, 2·9; N, 9·1; P, 10·1; S, 10·4. Gef: C, 30·7; H, 3·1; N, 9·5; P, 9·9; S, 10·1%.)

Zersetzung von I

(a) **Beim Aufbewahren bei 0–25°.** Vier 1·5 g Proben des Esters I wurden in vier Schließflaschen unter Feuchtigkeitsschluss gefüllt. Eine der Proben wurde unter Reinstargon, eine andere unter Luft verschlossen im Eisschrank bei 0° aufbewahrt. Zwei weitere Proben wurden bei Raumtemperatur verschlossen aufbewahrt, davon die eine wiederum unter Argon, die andere unter trockener Luft. Im Verlauf von vier Wochen hatten sich alle vier Proben zersetzt, so dass nach Ablauf dieser Zeit in allen Proben dünnschichtchromatographisch nur noch Spuren von I nachweisbar waren. Es hatte sich in allen Fällen eine braungelbe, amorph erscheinende Masse gebildet, welche sich feucht anföhlte und aus welcher bei der Schmelzpunktbestimmung im Kapillarrohr farblose Flüssigkeitstropfen abdestillierten. Der Rückstand schmolz bei 240–245° unter Zersetzung. Eine Probe

⁶ K. Pilgram und F. Korte, *Tetrahedron* **20**, 177 (1964).

der Substanz wurde mit Äther ausgeschüttelt, filtriert und der Ätherextrakt gaschromatographisch analysiert. Ein Vergleich mit authentischem Trimethylphosphat zeigte keinen Unterschied in der Retentionszeit. Zur Isolierung des flüssigen Zersetzungsanteils wurden 3.0 g der Substanz in einem Rundkölbchen 20 Std. lang im Ölbad bei 150° (0.01 mm Hg) behandelt, die flüssigen Anteile in einer mit flüssiger Luft gekühlten Kältefalle kondensiert. Es hatten sich 0.8 g einer farblosen Flüssigkeit kondensiert, welche gaschromatographisch eine Reinheit von 85% aufwies und deren Hauptpeak identisch war mit dem von Trimethylphosphat. Das NMR-Spektrum⁷ der Substanz (Dublett bei 6.18 und 6.34 τ) war ebenfalls identisch mit dem von authentischem III, abgesehen von der nicht näher untersuchten Verunreinigung. Der Brechungsindex bei 20° war 1.3935. (Analyse: $C_3H_9O_3P$ (140.1) Ber: C, 25.7; H, 6.4; P, 22.1. Gef: C, 24.6; H, 7.8; P, 19.5%.) Während der Wärmebehandlung hatten sich zum Schluss an den kälteren Teilen der Apparatur 0.1 g gelbe Kristalle gesammelt, welche bei 126° schmolzen und identisch waren mit IX (Lit.⁸ Schmp. 126°). (Analyse: $C_7H_8N_4O_8S$ (214.2) Ber: C, 39.3; H, 2.8; N, 13.1; S, 14.9. Gef: C, 39.2; H, 3.0; N, 12.6; S, 16.0%.) Im Reaktionskolben blieben 2.1 g eines braunschwarzen, pulverigen Rückstandes, welcher oberhalb 300° unter Zersetzung zu schmelzen begann. Der Rückstand stellt dünnstschichtchromatographisch ein Gemisch von II und den Folgeprodukten der Phosphorverbindung IV dar. (Analyse: Gef: C, 31.8; H, 2.3; N, 11.0; S, 12.7%.)

(b) In Chlorbenzol bei 140°. 10.8 g des Esters I wurden in 50 ml Chlorbenzol gelöst und vier Stunden lang am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Danach wurde Chlorbenzol im Wasserstrahlvakuum entfernt. Es hinterblieb ein rötliches Öl, aus welchem sich erst bei Zugabe von Methanol ein gelber Niederschlag abzuscheiden begann. Nach dem Absaugen wurde dieser aus Eisessig umkristallisiert. Es wurden 2.8 g II vom Schmp. > 280° (Zers.) erhalten. Die methanolische Mutterlauge wurde vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in $AcOH-Ac_2O$ aufgenommen und bei 80° mit Perhydrol (33%) im Überschuss versetzt, darauf 1 Std. lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit Eiswasser schied sich jedoch kein Sulfon, sondern erneut 0.3 g II aus, so dass die Gesamtausbeute an II 3.2 g (45.8%) betrug. (Analyse: $C_{11}H_8N_4O_8S_2$ (398.3) Ber: S, 16.1; Gef: S, 16.2%.)

Umsetzung von I mit n-Butanol (V) in Gegenwart von Luft

Zur Lösung von 10.3 g (0.033 Mol) I in 50 ml Acetonitril wurden 100 ml V gegeben. Bei Raumtemperatur wurde ein langsamer Luftstrom durch die Lösung geleitet. Die Abscheidung gelber Kristalle erfolgte innerhalb der ersten Stunden sehr schnell, später langsamer. Nach zwei Tagen wurde der gelbe Niederschlag abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Es wurden 5.9 g (88.5%) II erhalten. Schmp. > 300° (Zers.) (Lit.⁹ Schmp. 280°). (Analyse: $C_{11}H_8N_4O_8S_2$ (398.3) Ber: S, 16.1; Gef: S, 16.1%.) Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der verbliebene Rückstand durch Vakuumdestillation über eine 15 cm Mantelkolonne gereinigt. Es wurden 2.9 g (47.6%) reines VI erhalten. Sdp. 95° (8 mm Hg), $n_D^{20} = 1.4131$. (Analyse: $C_8H_{11}O_4P$ (182.2) Ber: C, 39.6; H, 8.3; P, 17.0. Gef: C, 39.4; H, 8.7; P, 17.1% Mol.-Gew. 181, Massenspektr.)

Umsetzung von I mit Cyclohexylamin (VIII)

(a) In Chloroform unter Sauerstoffausschluss. 18 g I wurden in 100 ml Chloroform gelöst, wobei ein stetiger Argonstrom durch die Lösung geleitet wurde. Darauf wurden 11.4 g frisch destilliertes VIII zugegeben und die tiefrot gefärbte Lösung wurde verschlossen stehen gelassen. Nach vier Tagen wurde das abgeschiedene, gelbe Kristallinat abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 5.9 g, der Schmelzbereich der Substanz lag zwischen 192–280°. Der Niederschlag wurde mit 250 ml Aceton aufgekocht und heiss filtriert. Es hinterblieben 1.6 g (13.8%) II vom Schmp. > 280° (Zers.). (Analyse: $C_{11}H_8N_4O_8S_2$ (389.3) Ber: S, 16.1; Gef: S, 16.1%.) Aus der Acetonlösung kristallisierten beim Erkalten 4.3 g (40.2%) X vom Schmp. 194–195° (Lit.¹⁰ Schmp. 193°). (Analyse: $C_{11}H_8N_4O_8S$ (366.3) Ber: N, 15.3; S, 8.7. Gef: N, 15.0; S, 8.6%.) Die ursprüngliche Mutterlauge wurde vom Chloroform befreit und der Rückstand in MeOH aufgenommen. Beim Abkühlen kristallisierte IX in Form orangegelber Kristalle vom Schmp. 124.5° (Lit.⁸

⁷ Gerät: Varian A-60, interner Standard: TMS, Lösungsmittel: Hexadeuteroacetone.

⁸ C. Willgerodt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **18**, 330 (1885).

⁹ J. Teppema und L. B. Sebrell, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 1755 (1927).

¹⁰ F. Beilstein und A. Kurbatow, *Liebigs Ann.* **197**, 77 (1879).

Schmp. 126°). Die Ausbeute betrug 2.1 g (16.8%). (Analyse: $C_7H_4N_2O_5S$ (214.2) Ber: C, 39.3; H, 2.8; N, 13.1; S, 14.9. Gef: C, 39.7; H, 3.3; N, 12.9; S, 14.9%). Die Mutterlauge wurde i. Vak. vollständig vom Lösungsmittel befreit, darauf mit Aceton versetzt und verrührt. Es bildete sich ein farbloser Kristallbrei, welcher abgesaugt, mit Aceton gewaschen und einmal aus MeOH-Aceton umkristallisiert wurde. Die Ausbeute an XI betrug 4.5 g (26.3%). Das Salz schmilzt bei 173° und ist leicht löslich in Wasser. (Analyse: $C_{13}H_{11}N_4O_8P$ (292.4) Ber: C, 53.5; H, 9.9; N, 9.6; P, 10.6. Gef: C, 53.6; H, 10.2; N, 9.6; P, 10.3%). Die eingeeengte Mutterlauge (14 g) stellt ein rotes Öl dar, welches nicht näher untersucht wurde.

(b) *In Chloroform und in Gegenwart von Luft.* 18 g I wurden in 100 ml Chloroform gelöst und mit 11.4 g VIII versetzt. Darauf wurde durch die Lösung ein stetiger, langsamer Luftstrom geleitet. Nach drei Stunden wurde der gebildete, gelb gefärbte Niederschlag abgesaugt und mit Äther gewaschen. Der kristalline Niederschlag stellt reines X dar und schmilzt bei 195°. Die Ausbeute betrug 4.75 g (44.4%). Der Schmelzpunkt mit authentischem X betrug 195–196°. Durch die Mutterlauge wurde anschliessend noch 6 Std. Luft geleitet, worauf sich erneut ein gelber Niederschlag bildete. Nach dem Absaugen und Waschen mit Äther wurden 1.3 g II vom Schmp. >280° erhalten. Beim Stehenlassen der Mutterlauge übers Wochenende schieden sich noch 0.8 g II ab, so dass sich die Ausbeute an II auf insgesamt 2.1 g (18.0%) erhöhte. Die Mutterlauge wurde am Rotationsverdampfer vom Chloroform befreit. Der Rückstand, ein zähflüssiges, rotes Öl wurde in MeOH gelöst und durch Abkühlen zur Kristallisation gebracht. Es wurden orangefarbene Kristalle erhalten, welche nach dem Absaugen und Trocknen bei 126° schmolzen und im Mischschmelzpunkt mit IX keine Depression zeigten. Die Ausbeute betrug 1.6 g (12.8%). Die Mutterlauge wurde wiederum eingeeengt, der Rückstand mit Aceton versetzt, worauf sich ein farbloser Kristallbrei abschied, welcher abgesaugt, mit Aceton gewaschen, einmal aus MeOH-Aceton umkristallisiert und getrocknet wurde. Die Ausbeute an XI betrug 4.1 g (24.9%), der Schmelzpunkt lag bei 173°. Im Mischschmelzpunkt mit dem unter a) erhalten Präparat zeigte sich keine Depression. Die eingeeengte Mutterlauge stellte ein rotes Öl dar (14.7 g) und wurde nicht untersucht.

Zersetzung von XI

(a) *Mit wässriger Natronlauge.* In einem Kjeldalkolben wurden 0.8779 g XI eingewogen, mit 100 ml 15-proz. NaOH versetzt und zum Sieden erhitzt. Das mit Wasserdampf übergetriebene VIII wurde in einer Vorlage, welche mit 10 ml 1N HCl beschickt war, aufgefangen. Nach 5 Std. destillierte kein Amin mehr über, worauf unverbrauchte Salzsäure mit 1N NaOH zurücktitriert wurde. Hierzu wurden 6.96 ml 1N NaOH benötigt, so dass zur Neutralisation des in Freiheit gesetzten VIII 3.04 ml 1N HCl verbraucht worden waren. Unter der Annahme, dass bei der alkalischen Hydrolyse ein Äquivalent VIII in Freiheit gesetzt wurde, berechnet sich der Verbrauch an 1N HCl zu 3.02 ml.

(b) *Thermisch.* 5 g XI wurden 15 Std. im Ölbad auf 180° bei 0.01 mm Hg erhitzt. Während dieser Zeit hatten sich in einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage 2.8 g reines VIII kondensiert. Nach dem Erkalten wurde der Rückstand in MeOH, welchem etwas Aceton zugefügt wurde, gelöst. Nach zweitägigem Stehen im Kältebad bei –65° hatte sich ein rötlich gefärbter Niederschlag gebildet, dessen Menge sich bei weiterer Zugabe von Aceton noch vergrösserte. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Es wurden farblose Nadelchen erhalten, welche beim Erhitzen auf 300° keine Veränderung zeigten. Aufgrund der Analysenwerte ist es wahrscheinlich, dass sich durch Entzug von VIII Cyclohexylamido-methylphosphorsäure gebildet hatte. (Analyse: $C_7H_{16}NO_3P$ (193.2) Ber: C, 43.5; H, 8.3; N, 7.3; P, 16.0. Gef: C, 40.5; H, 8.3; N, 8.3; P, 12.2%).

Umsetzung von 2,4-Dinitrophenylrhodanid (XIV) mit Triäthylphosphit in Dimethylsulfoxyd

(a) Verbindung XIV (12.25 g; 0.05 Mol) wurden bei 40–50° in DMSO (20 ml; 22 g; 0.282 Mol) gelöst, wobei die Lösung eine grüne Färbung annahm. Darauf wurden aus einem Tropftrichter unter Rühren allmählich 8.3 g (0.05 Mol) Triäthylphosphit zugetropft und dabei langsam erwärmt. Die Lösung färbte sich anfangs braun, dann gelb. Bei 70° setzte die exotherme Reaktion ein, die Temperatur stieg auf 100–105° an. Die weitere Phosphitzugabe wurde so dosiert, dass die Temperatur 105° nicht überstieg. Nachdem alles Phosphit zugegeben und reagiert hatte, färbte sich die dunkle Lösung wieder gelb. Die gaschromatographische Analyse der Reaktionsmischung ergab, dass neben unverändertem DMSO und XIV die der zugegebenen Phosphitmenge äquivalente Menge Triäthylphosphat (0.05 Mol) und DMS (0.05 Mol) entstanden war. (Es ist hierbei bemerkenswert, dass

Triäthylphosphit selbst bei stundenlangem Erhitzen am Rückfluss nicht in der Lage ist, DMSO zu DMS zu reduzieren). Nach Entfernen niedrig siedender Anteile wurde der Rückstand in 500 ml MeOH gelöst und längere Zeit auf -65° gekühlt. Der gebildete gelbe Kristallbrei wurde abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Es wurden 9.75 g (79.8%) XIV vom Schmp. 135° erhalten (Lit.¹¹ Schmp. 139°). Beim Umkristallisieren einer Probe aus Aceton-Wasser änderte sich der Schmelzpunkt nicht. Beim Mischschmelzpunkt mit authentischem XIV zeigte sich keine Depression. Das IR-Spektrum war ebenfalls identisch mit dem eines authentischen Präparates.

(b) Verbindung XIV (24.5 g; 0.1 Mol) wurden in DMSO (20 ml; 22 g; 0.282 Mol) gelöst und unter Rühren allmählich mit 66.4 g (0.4 Mol) Triäthylphosphit versetzt, wobei die Reaktionstemperatur 105° nicht überstieg. Nach beendeter Zugabe liessen sich in der Reaktionsmischung gaschromatographisch nur noch Spuren von DMSO nachweisen. Es hatte sich die der Phosphitmenge äquivalente Menge Triäthylphosphat und die dem DMSO äquivalente Menge DMS gebildet. Daneben liess sich gaschromatographisch XIV und X nachweisen. Nach Abziehen des DMS und Triäthylphosphats i. Vak. wurde der Rückstand mit 50 ml MeOH aufgekocht und filtriert. Aus dem Filtrat kristallisierten beim Abkühlen 8.5 g (34.7%) unumgesetztes XIV vom Schmp. 135° . Der ungelöste Rückstand wurde aus Aceton umkristallisiert und ergab nach dem Absaugen und Trocknen (12.0 g (65.5%)) X vom Schmp. 194° . Der Mischschmelzpunkt mit authentischen X betrug 195° . (Analyse: $C_{11}H_8N_4O_8S$ (366.3) Ber: N, 15.3; S, 8.7. Gef: N, 15.0; S, 8.6%.) Zur Überführung in das Sulfon wurde 1 g des Sulfides X in Eisessiglösung mit CrO_3 oxydiert. Nach dem Verdünnen mit Wasser kristallisierte das Sulfon in Form farbloser Blättchen, welche abgesaugt und nochmals aus Aceton-Wasser umkristallisiert wurden. Schmp. 243° (Lit.¹⁰ Schmp. $240-241^{\circ}$). (Analyse: $C_{11}H_8N_4O_{10}S$ (398.3) Ber: N, 14.1; S, 8.0. Gef: N, 14.1; S, 8.6%.)

¹¹ O. Hinsberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 39, 4331 (1906).